



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10324748 A**(43) Date of publication of application: **08.12.98**

(51) Int. Cl.

C08G 77/04
G03F 7/039
G03F 7/075
// H01L 21/027

(21) Application number: **10029321**(22) Date of filing: **27.01.98**

(30) Priority: **31.01.97 JP 09 33082**
28.03.97 JP 09 95104

(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **KANEKO ICHIRO**
NAKAJIMA MUTSUO
ISHIHARA TOSHINOBU
TSUCHIYA JUNJI
HATAKEYAMA JUN
NAGURA SHIGEHIO

(54) **MACROMOLECULAR SILICONE, CHEMICALLY
 AMPLIFIABLE POSITIVE TYPE RESIST
 MATERIAL AND PATTERN-FORMATION
 PROCESS**

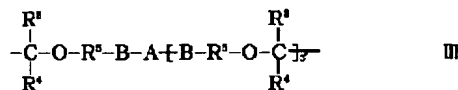
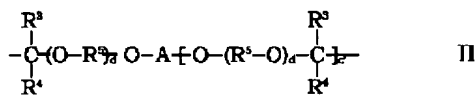
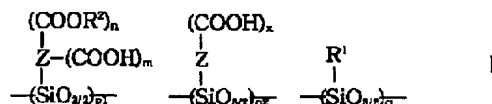
2-8; c' is 1-7)] are included in this macromolecular compound and its weight-average molecular weight is adjusted to 1,000-50,000.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound that is useful as a base polymer for the subject material of high sensitivity and high resolution by specifying the recurring unit and the weight-average molecular weight.

SOLUTION: The recurring units of formula I [Z is a two to hexa-functional 5-12C monocyclic hydrocarbon; R¹ is a 1-8C straight-chain (un)substituted alkyl; R² is a group unstable to acid; m is 0 or a positive integer; n is a positive integer where m+n≥5; x is a positive integer; p1 and p2 are each a positive number; q is 0 or a positive number where 0<p1/(p1+p2+q)≤0.9, 0<p2/(p1+p2+q)≤0.9, 0.2q/(p1+p2+q)≤0.7, p1+p2+q=1; 0-90 mol.% of H in the total H of COOH may be crosslinked intra- or intermolecularly with a crosslinking group bearing C-O-C linkage of formula II or formula III (R³ and R⁴ are each H; R⁵ is a 1-10C straight chain alkylene; d is 0-10; A is c- functional 1-50C alicyclic saturated hydrocarbon; B is -CO-O-; c is



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-324748

(43)公開日 平成10年(1998)12月8日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 G 77/04		C 0 8 G 77/04
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
7/075	5 1 1	7/075 5 1 1
// H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数15 F D (全 77 頁)

(21)出願番号 特願平10-29321

(22)出願日 平成10年(1998)1月27日

(31)優先権主張番号 特願平9-33082

(32)優先日 平9(1997)1月31日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平9-95104

(32)優先日 平9(1997)3月28日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 金子 一郎

茨城県鹿島郡神栖町大字東和田1番地 信

越化学工業株式会社塩ビ技術研究所内

(72)発明者 中島 睦雄

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

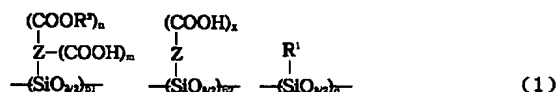
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子シリコーン化合物、化学増幅ポジ型レジスト材料及びパターン形成方法

(57)【要約】 (修正有)

【解決手段】 一般式(1)で示される繰り返し単位を*

*有し、重量平均分子量1,000~50,000の高分子シリコーン化合物。



(Zは2価~6価の炭素数5~12の単環式もしくは多環式炭化水素基又は有橋環式炭化水素基、R¹は炭素数1~8の非置換又は置換アルキル基又はアルケニル基、R²は酸不安定基を示し、mは0又は整数、nは整数であり、m+n≤5を満足する数である。xは整数である。p₁、p₂は正数、qは0又は正数であり、0<p₁/(p₁+p₂+q)≤0.9、0<p₂/(p₁+p₂+q)≤0.9、0≤q/(p₁+p₂+q)≤0.7、p₁+p₂+q=1を満足する数である。)

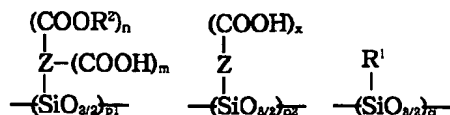
p₂+q)≤0.9、0≤q/(p₁+p₂+q)≤0.7、p₁+p₂+q=1を満足する数である。)

【効果】 本ポジ型レジスト材料は、特にArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができる。

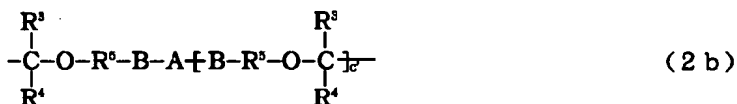
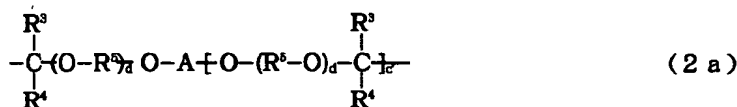
2

【化1】

(1)

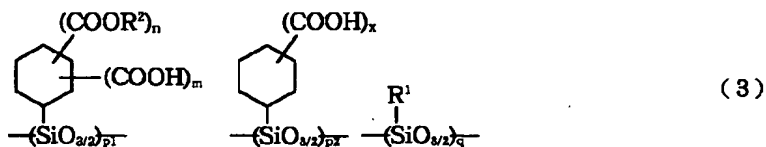

$$*+q) \leq 0, \quad 9, \quad 0 \leq q \leq (p_1 + p_2 + q) \leq 0.$$

【化2】



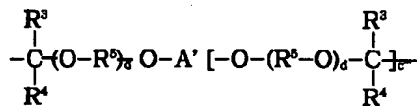
★の炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。cは2～8、c'は1～7の整数である。〕

【化3】

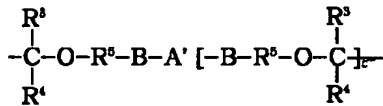


【化4】

【請求項3】 一般式(2a)又は(2b)で示されるC-O-C基を有する架橋基が、下記一般式(2



(2 a' ' ')



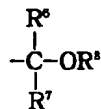
(2 b' ' ')

(式中、 R^3 、 R^4 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^3 と R^4 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^3 、 R^4 は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^5 は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 d は0又は1～5の整数である。 A' は、 c' 価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ*

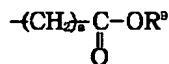
*ル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 又は $-NHCONH-$ を示す。 c' は2～4、 c' は1～3の整数である。)

【請求項4】 R^2 が、下記一般式(4)で示される基、下記一般式(5)で示される基、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基及び炭素数4～20のオキソアルキル基より選ばれる1種又は2種以上の基である請求項1、2又は3記載の高分子シリコン化合物。

【化5】



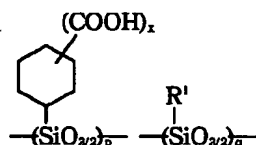
(4)



(5)

(R^6 、 R^7 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、 R^8 は炭素数1～18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、 R^6 と R^7 、 R^6 と R^8 又は R^7 と R^8 とは環を形成していてもよく、環を形成する場合、 R^6 、 R^7 、 R^8 はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^9 は炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示す。 a は0～6の整数である。)

【請求項5】 下記一般式(3 a)で示される繰り返し※40



(3 a)

(式中、 R^1 は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状の非置換又は置換アルキル基又はアルケニル基を示す。 x は正の整数である。 p は正数であり、 q は0又は正数であり、 $0 \leq q / (p + q) \leq 0.6$ 、 $p + q = 1$ を満

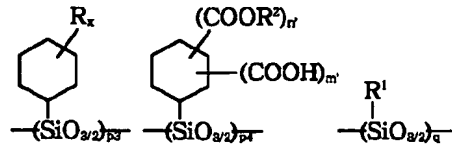
30※単位を有するシリコン樹脂のカルボキシル基の一部の水素原子が酸不安定基により部分置換され、かつ残りのカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物及び／又はハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる $C-O-C$ 基を有する架橋基によって分子内及び／又は分子間で架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるカルボキシル基全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合であることを特徴とする高分子シリコン化合物。

【化6】

足する数である。)

【請求項6】 下記一般式(3 b)で示される繰り返し単位を有するシリコン樹脂の R で示されるカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物及び／又はハロ

ゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られるC—O—C基を有する架橋基によって分子内及び／又は分子間で架橋されており、酸不安定基と架橋基との合計量が式(3a)におけるカルボキシル基全体の平均0モル%



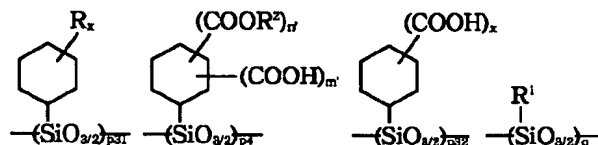
(3b)

(式中、Rはカルボキシル基又はCOOR²を示すが、Rの少なくとも1つはカルボキシル基である。R¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状の非置換又は置換アルキル基又はアルケニル基、R²は酸不安定基を示す。xは正の整数である。m'は0又は正の整数であり、n'は正の整数であり、m' + n' ≤ 5を満足する数である。p₃は正数、p₄は0又は正数、qは0又は正数であり、0 < p₃ / (p₃ + p₄ + q) ≤ 0.8、0 ≤ q / (p₃ + p₄ + q) ≤ 0.6、0.4 ≤ (p₃ + p₄) / (p₃ + p₄ + q) ≤ 1、p₃ + p₄ + q = 20を満足する数である。)

※

*ル%を超え80モル%以下の割合である請求項5記載の高分子シリコン化合物。
【化7】

※【請求項7】 下記一般式(3c)で示される繰り返し単位を有するシリコン樹脂のRで示されるカルボキシル基の水素原子が取れてその末端酸素原子が下記一般式(2a)又は(2b)で示されるC—O—C基を有する2価以上の架橋基により分子内及び／又は分子間で架橋されており、酸不安定基と架橋基との合計量が式(3a)におけるカルボキシル基全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である請求項6記載の高分子シリコン化合物。
【化8】



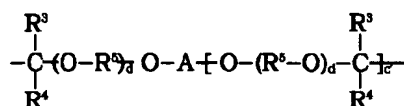
(3c)

[(式中、Rはカルボキシル基又はCOOR²を示すが、Rの少なくとも1つはカルボキシル基である。R¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状の非置換又は置換アルキル基又はアルケニル基を示し、R²は酸不安定基を示す。p₃₁は正数、p₃₂、p₄、qは0又は正数であり、0 < p₃₁ / (p₃₁ + p₃₂ + p₄ + q) ≤ 0.8、0 ≤ p₄ / (p₃₁ + p₃₂ + p₄ + q) ≤ 0.6、0.4 ≤ (p₃₁ + p₃₂) / (p₃₁ + p₃₂ + p₄ + q) ≤ 1、p₃₁ + p₃₂ + p₄ + q = 1を満足する数である。)

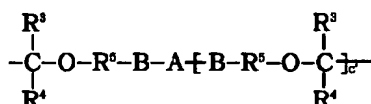
★

★ q) ≤ 0.8、0 ≤ q / (p₃₁ + p₃₂ + p₄ + q) ≤ 0.6、0.4 ≤ (p₃₁ + p₃₂ + p₄) / (p₃₁ + p₃₂ + p₄ + q) ≤ 1、p₃₁ + p₃₂ + p₄ + q = 1を満足する数である。xは正の整数である。m'は0又は正の整数であり、n'は正の整数であり、m' + n' ≤ 5を満足する数である。)

【化9】



(2a)



(2b)

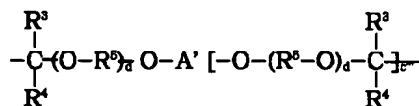
(式中、R³、R⁴は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R³とR⁴とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR³、R⁴は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁵は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1～10の整数である。A

は、c価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは—CO—O—、—NHCO—O—又は

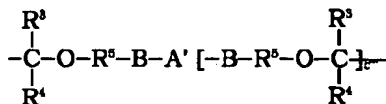
-NHCONH-を示す。cは2～8、c'は1～7の整数である。)

【請求項8】 一般式(2a)又は(2b)で示されるC-O-C基を有する架橋基が、下記一般式(2

*



(2a'')



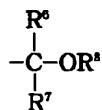
(2b'')

(式中、R³、R⁴は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R³とR⁴とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR³、R⁴は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁵は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1～5の整数である。A'は、c'個の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ※

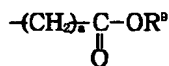
※ル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。c'は2～4、c''は1～3の整数である。)

【請求項9】 R²が、下記一般式(4)で示される基、下記一般式(5)で示される基、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基及び炭素数4～20のオキソアルキル基より選ばれる1種又は2種以上の基である請求項8記載の高分子シリコン化合物。

【化11】



(4)



(5)

(R⁶、R⁷は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R⁸は炭素数1～18のヘテロ原子を有してもよい1個の炭化水素基を示し、R⁶とR⁷、R⁶とR⁸又はR⁷とR⁸とは環を形成していてもよく、環を形成する場合、R⁶、R⁷、R⁸はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁹は炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示す。aは0～6の整数である。)

【請求項10】 (A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として請求項1乃至9のいずれか1項記載の高分子シリコン化合物

(C) 酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項11】 更に、(D) 溶解制御剤を配合したこ

とを特徴とする請求項10記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項12】 更に、(E) 塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項10又は11記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項13】 更に、(F)：分子内に≡C-COOHで示される基を有する化合物を配合したことを特徴とする請求項10乃至12のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項14】 更に、(G)：アセチレンアルコール誘導体を配合したことを特徴とする請求項10乃至13のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項15】 (i) 請求項10乃至14のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、(ii) 次いで加熱処理後、フォトリソを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(iii) 必要に応じて加熱

処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適な高分子シリコン化合物、及び遠紫外線、KrFエキシマレーザー光

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。g線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光では、およそ0.5μmのパターンルールが限界とされており、これを用いて製作したLSIの集積度は、16MビットDRAM相当までとなる。しかし、LSIの試作はすでにこの段階までできており、更なる微細化技術の開発が急務となっている。

【0003】パターンの微細化を図る手段の一つとしては、レジストパターン形成の際に使用する露光光を短波長化する方法があり、256Mビット(加工寸法が0.25μm以下)DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)の利用が現在積極的に検討されている。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、特にArFエキシマレーザー(193nm)を用いたフォトリソグラフィが最近検討されてきている。

【0004】ここで、ArFエキシマレーザーに代表される220nm以下の短波長光を用いたリソグラフィの場合、微細パターンを形成するためにフォトリソには従来の材料では満足できない新たな特性が要求される。そのため、イトー(Ito)らが、ポリヒドロキシシチレンの水酸基をtert-ブトキシカルボニルオキシ基(t-Boc基)で保護したPBOCSTという樹脂にオニウム塩の酸発生剤を加えた化学増幅ポジ型レジスト材料を提案して以来、種々の高感度で高解像度のレジスト材料が開発されている。しかし、これらの化学増幅ポジ型レジスト材料は、いずれも高感度で高解像度のものではあるが、微細な高アスペクト比のパターンを形成することは、これらから得られるパターンの機械的強度を鑑みると困難であった。

【0005】また、上記のようなポリヒドロキシシチレンをベース樹脂として使用し、遠紫外線、電子線及びX線に対して感度を有する化学増幅ポジ型レジスト材料は、従来より数多く提案されている。しかし、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには、2層レジスト法が優れているのに対し、上記レジスト材料はいずれも単層レジスト法によるものであり、未だ基板段差の問題、基板からの光反射の問題、高アスペクト比のパターン形成が困難な問題があり、実用に供することが難しいのが現状である。

【0006】一方、従来より、段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには2層レジスト法が優れていることが知られており、更に、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコン化合物であることが必要ということが知られている。しかし、高分子シリコン化合物に直接水酸基が結合したシラノールの場合、酸により架橋反応が生じるため、化学増幅ポジ型レジスト材料への適用は困難であった。

【0007】近年、これらの問題を解決するシリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料として、安定なアルカリ可溶性シリコンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部をt-Boc基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせたシリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が提案されている(特開平7-118651号、SPIE vol. 1952(1993)377等)。

【0008】しかしながら、これらのシリコンレジスト材料に使用されるポリマーは芳香族環を有しており、220nm以下の波長については芳香族環による光吸収が極めて強く、このためこれら従来樹脂をそのまま220nm以下の短波長光を用いたフォトリソには適用できない(即ち、レジストも表面で大部分の露光光が吸収され、露光が基板まで達しないため微細なレジストパターンを形成できない[笹子ら、“ArFエキシマレーザーリソグラフィ(3)-レジスト評価-”、第35回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集、1P-K4(1989)])。

【0009】シリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂にフェニル基を有していないものの例として、特開平5-323611号公報のものが挙げられるが、このベースポリマーは、アルカリ現像を可能にするために必要なカルボキシル基、ヒドロキシ基などの親水基を全て保護しているため、露光部を現像液に溶解させるようにするためには多くの保護基を分解させなければならない。そのために、添加する酸発生剤の添加量が多くなったり、感度が悪くなったりする。更に加えて、多くの保護基を分解させたときに生じる膜厚の変化や膜内の応力あるいは気泡の発生を引き起こす可能性が高く、

高感度、かつ微細な加工に適したレジスト材料を与えないものであった。

【0010】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高感度、高解像度を有し、特に高アスペクト比のパターンを形成するのに適した2層レジスト法の材料として好適に使用できるのみならず、耐熱性に優れたパターンを形成することができる化学増幅ポジ型レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子シリコン化合物及び該化合物をベースポリマーとして含有する化学増幅ポジ型レジスト材料並びにパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量1,000~50,000の芳香環を含まない高分子シリコン化合物、これに酸発生剤を添加した化学増幅ポジ型レジスト材料、特に酸発生剤に加え、溶解制御剤を配合した化学増幅ポジ型レジスト材料やこれらに塩基性化合物を更に配合してなる化学増幅

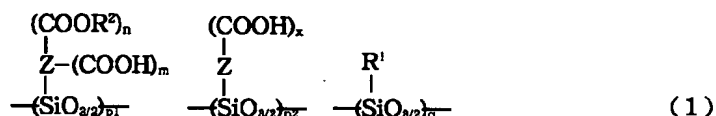
*ポジ型レジスト材料は、レジスト溶解コントラストを高め、特に露光後の溶解速度を増大させること、更に分子内に $\text{C}=\text{COOH}$ で示される基を有する化合物を配合した化学増幅ポジ型レジスト材料がレジストのPED安定性を向上させ、窒化膜基板上でのエッジラフネスを改善させること、また、アセチレンアルコール誘導体を配合することにより、塗布性、保存安定性を向上させ、従って本発明に係るシリコン系化学増幅ポジ型レジスト材料が、透明性が高く、高解像度、露光余裕度、プロセス適応性に優れ、実用性が高く、精密な微細加工に有利な超LSI用レジスト材料として非常に有効であることを知見し、本発明をなすに至った。

【0012】即ち、本発明は下記の高分子シリコン化合物及びこれを配合した化学増幅ポジ型レジスト材料並びにパターン形成方法を提供する。

【0013】請求項1：下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量1,000~50,000の高分子シリコン化合物。

【0014】

【化12】



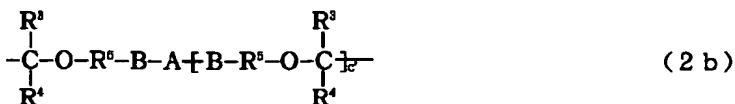
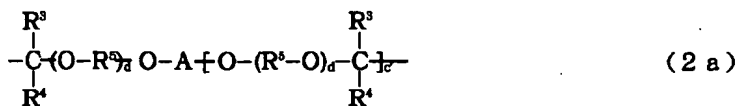
〔式中、Zは2価~6価の炭素数5~12の単環式もしくは多環式炭化水素基又は有橋環式炭化水素基、 R^1 は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状の非置換又は置換アルキル基又はアルケニル基を示す。 R^2 は酸不安定基を示し、mは0又は正の整数、nは正の整数であり、 $m+n \leq 5$ を満足する数である。xは正の整数である。 $p1$ 、 $p2$ は正数、qは0又は正数であり、 $0 < p1 / (p1 + p2 + q) \leq 0.9$ 、 $0 < p2 / (p1 + p2 + q) \leq 0.9$ 、 $0 \leq q / (p1 + p2 + q) \leq 0.9$ を満足する数である。また、カルボキシル基の水素原子全体の0モル%を超え90モル%以下が、下記一般式(2a)又は(2b)で示されるC-O-C基を有する架橋基によって分子内及び/又は分子間で架橋されていてもよい。〕

※+q) ≤ 0.9、0 ≤ q / (p1 + p2 + q) ≤ 0.9、

7、 $p1 + p2 + q = 1$ を満足する数である。また、カルボキシル基の水素原子全体の0モル%を超え90モル%以下が、下記一般式(2a)又は(2b)で示されるC-O-C基を有する架橋基によって分子内及び/又は分子間で架橋されていてもよい。

【0015】

【化13】

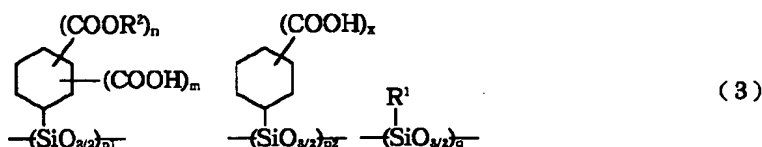


〔式中、 R^3 、 R^4 は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^3 と R^4 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^3 、 R^4 は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^5 は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1~10の整数である。Aは、c個の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和

炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。cは2~8、 c' は1~7の整数である。〕

【0016】請求項2：下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する請求項1記載の高分子シリコン化合物。

* 【0017】
【化14】

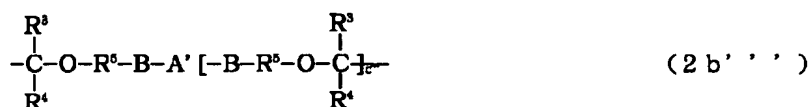
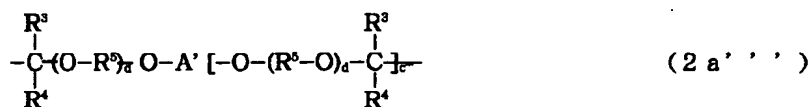


(式中、R¹, R², m, n, x, p₁, p₂, qはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0018】請求項3：一般式(2a)又は(2b)で示されるC-O-C基を有する架橋基が、下記一般式

10※(2a'')又は(2b'')で示される請求項1又は2記載の高分子シリコン化合物。

【0019】
【化15】



(式中、R³, R⁴は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R³とR⁴とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR³, R⁴は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁵は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、dは0又は1~5の整数である。A'は、c''個の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6~30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていて★

★もよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。c''は2~4、c'''は1~3の整数である。)

【0020】請求項4：R²が、下記一般式(4)で示される基、下記一般式(5)で示される基、炭素数4~20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基及び炭素数4~20のオキソアルキル基より選ばれる1種又は2種以上の基である請求項1、2又は3記載の高分子シリコン化合物。

【0021】
【化16】



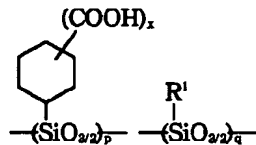
(R⁶, R⁷は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R⁸は炭素数1~18のヘテロ原子を有してもよい1個の炭化水素基を示し、R⁶とR⁷, R⁶とR⁸又はR⁷とR⁸とは環を形成していてもよく、環を形成する場合、R⁶, R⁷, R⁸はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁹は炭素数4~20の3級アルキル基、各ア

ルキル基の炭素数が1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示す。aは0~6の整数である。)

【0022】請求項5：下記一般式(3a)で示される繰り返し単位を有するシリコン樹脂のカルボキシル基の一部の水素原子が酸不安定基により部分置換され、かつ残りのカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化

15

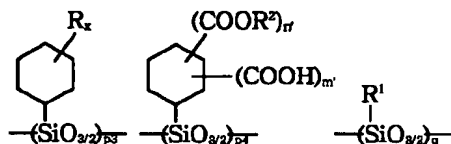
合物及び／又はハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られるC—O—C基を有する架橋基によって分子内及び／又は分子間で架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるカルボキ*



(3 a)

(式中、R¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状の非置換又は置換アルキル基又はアルケニル基を示す。xは正の整数である。pは正数であり、qは0又は正数であり、0 ≤ q / (p + q) ≤ 0.6、p + q = 1を満足する数である。)

【0024】請求項6：下記一般式(3b)で示される繰り返し単位を有するシリコン樹脂のRで示されるカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物及び／※



(3 b)

(式中、Rはカルボキシル基又はCOOR²を示すが、Rの少なくとも1つはカルボキシル基である。R¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状の非置換又は置換アルキル基又はアルケニル基、R²は酸不安定基を示す。xは正の整数である。m'は0又は正の整数であり、n'は正の整数であり、m' + n' ≤ 5を満足する数である。p3は正数、p4は0又は正数、qは0又は正数であり、0 < p3 / (p3 + p4 + q) ≤ 0.8、0 ≤ q / (p3 + p4 + q) ≤ 0.6、0.4 ≤ (p3 + p4) / (p3 + p4 + q) ≤ 1、p3 + p4 + q = 1を満足する数である。)

★

* シル基全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合であることを特徴とする高分子シリコン化合物。

【0023】

【化17】

16

※又はハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られるC—O—C基を有する架橋基によって分子内及び／又は分子間で架橋されており、酸不安定基と架橋基との合計量が式(3a)におけるカルボキシル基全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である請求項5記載の高分子シリコン化合物。

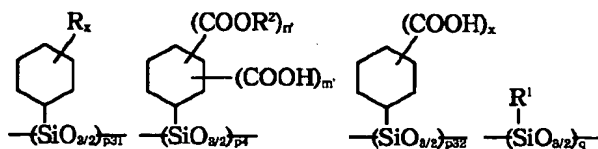
【0025】

【化18】

★【0026】請求項7：下記一般式(3c)で示される繰り返し単位を有するシリコン樹脂のRで示されるカルボキシル基の水素原子が取れてその末端酸素原子が下記一般式(2a)又は(2b)で示されるC—O—C基を有する2価以上の架橋基により分子内及び／又は分子間で架橋されており、酸不安定基と架橋基との合計量が式(3a)におけるカルボキシル基全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である請求項6記載の高分子シリコン化合物。

【0027】

【化19】



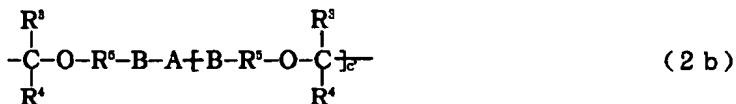
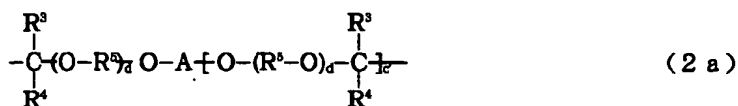
(3 c)

[(式中、Rはカルボキシル基又はCOOR²を示すが、Rの少なくとも1つはカルボキシル基である。R¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状の非置換又は置換アルキル基又はアルケニル基を示し、R²は酸不安定基を示す。p31は正数、p32、p4、qは0又は正数であり、0 < p31 / (p31 + p32 + p4 + q) ≤ 0.8、0 ≤ p4 / (p31 + p32 + p4 + q) ≤ 0.8、0 ≤ q / (p31 + p32 + p4 + q) ≤ 0.6、0.4 ≤ (p31 + p32 + p4) / (p31 + p32 + p4 + q) ≤ 1、p31 + p32 + p4 + q = 1を満足する数である。xは正の整数である。m'は0又は正の整数であり、n'は正の整数であり、m' + n' ≤ 5を満足する数である。)

≤ 0.6、0.4 ≤ (p31 + p32 + p4) / (p31 + p32 + p4 + q) ≤ 1、p31 + p32 + p4 + q = 1を満足する数である。xは正の整数である。m'は0又は正の整数であり、n'は正の整数であり、m' + n' ≤ 5を満足する数である。)

【0028】

【化20】



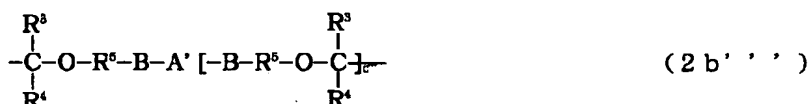
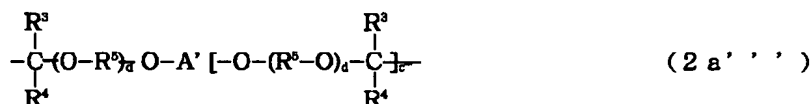
(式中、 R^3 、 R^4 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^3 と R^4 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^3 、 R^4 は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^5 は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 d は0又は1～10の整数である。Aは、 c 個の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されてい

てもよい。Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。 c は2～8、 c' は1～7の整数である。)]

【0029】請求項8：一般式(2a)又は(2b)で示される $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基を有する架橋基が、下記一般式(2a'')又は(2b'')で示される請求項7記載の高分子シリコン化合物。

【0030】

【化21】



(式中、 R^3 、 R^4 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^3 と R^4 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^3 、 R^4 は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^5 は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 d は0又は1～5の整数である。A'は、 c'' 個の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されてい※

※もよい。Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。 c'' は2～4、 c''' は1～3の整数である。)

【0031】請求項9： R^2 が、下記一般式(4)で示される基、下記一般式(5)で示される基、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基及び炭素数4～20のオキソアルキル基より選ばれる1種又は2種以上の基である請求項8記載の高分子シリコン化合物。

【0032】

【化22】



(R⁶、R⁷は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R⁸は炭素数1～18のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、R⁶とR⁷、R⁶とR⁸又はR⁷とR⁸とは環を形成していてもよく、環を形成する場合、R⁶、R⁷、R⁸はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁹は炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示す。aは0～6の整数である。)

【0033】請求項10:

(A) 有機溶剤

(B) ベース樹脂として請求項1乃至9のいずれか1項記載の高分子シリコン化合物

(C) 酸発生剤

を含有してなることを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【0034】請求項11:更に、(D) 溶解制御剤を配合したことを特徴とする請求項10記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【0035】請求項12:更に、(E) 塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項10又は11記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【0036】請求項13:更に、(F):分子内に≡C-COOHで示される基を有する化合物を配合したことを特徴とする請求項10乃至12のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【0037】請求項14:更に、(G):アセチレンアルコール誘導体を配合したことを特徴とする請求項10乃至13のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料。

【0038】請求項15:

(i) 請求項10乃至14のいずれか1項記載の化学増幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、(i i) 次いで加熱処理後、フォトリソを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(i i i) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0039】即ち、本発明者らは、特開平6-118651号公報にあるようなフェニル基を有した高分子シリコン化合物以外で、遠紫外領域の光に対して高透過率*

*を与え、かつアルカリ可溶性基の全てを酸不安定基で保護せず部分的に保護し、高解像度を与えるポリマーを鋭意検討、探索した。一方、フェニル基を有しない高分子シリコン化合物としては、特開平5-323611号公報にあるような、エチルカルボキシル基を有した高分子シリコン化合物が挙げられるが、この合成方法のように水素原子を有したポリシロキサンにメタクリル酸のような不飽和カルボン酸を反応させることは、専ら不飽和カルボン酸のα位に付加反応が生じ、例示されているような高分子シリコン化合物は得難い。また、高分子化合物中へハイドロシリレーション反応を行うことは、定量的に難しく、高分子シリコン化合物を安定に供給することは困難となり、更に、レジストの品質管理が難しくなる。

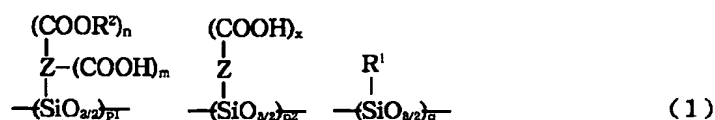
【0040】このような高分子化合物に対して、上述したような芳香族環を有しない高分子シリコン化合物のカルボキシル基の一部に酸不安定基を導入させた高分子シリコン化合物を用いたレジスト材料は、220nm以下の短波長光に対しても透明性が高く、これら露光光でパターン形成できることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0041】また、カルボキシル基とアルケニルエーテル化合物及び／又はハロゲン化アルキルエーテル化合物の反応によって得られるC-O-C基を有する架橋基によって分子内及び／又は分子間で架橋させた高分子シリコン化合物を用いたレジスト材料は、少量の架橋で溶解阻止性を発揮し、かつ架橋による分子量の増大によって耐熱性が向上する。しかも、露光前よりも露光後に架橋基の脱離が生じるので、ポリマーの分子量が小さくなることにより、レジスト膜の溶解コントラストを高めることが可能で、結果的に高感度及び高解像性を有する。また、表面難溶層や裾引き発現の問題も少ないことから、パターンの寸法制御、パターンの形状のコントロールを組成により任意に行うことが可能であり、プロセス適応性にも優れた化学増幅ポジ型レジスト材料となることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0042】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の新規高分子シリコン化合物は、下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を有する高分子シリコン化合物である。

【0043】

【化23】

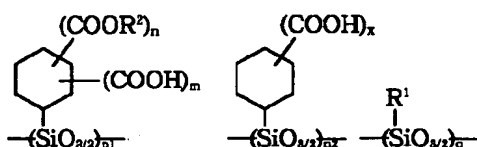


(式中、Zは2価～6価の炭素数5～12の単環式もしくは多環式炭化水素基又は有橋環式炭化水素基、R¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状の非置換又は置

換アルキル基又はアルケニル基を示す。R²は酸不安定基を示し、mは0又は正の整数、nは正の整数(1以上の整数)であり、m+n≤5を満足する数である。xは

正の整数である。p1、p2は正数、qは0又は正数であり、 $0 < p1 / (p1 + p2 + q) \leq 0.9$ 、 $0 < p2 / (p1 + p2 + q) \leq 0.9$ 、 $0 \leq q / (p1 + p2 + q) \leq 0.7$ 、 $p1 + p2 + q = 1$ を満足する数である。）

【0044】ここで、Zは2価～6価の炭素数5～12の単環式もしくは多環式炭化水素基又は有橋環式炭化水素基として具体的に次の炭化水素基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。即ち、この炭化水素基として、シクロペンタンジイル基、シクロヘキサンジイル基、シクロヘプタンジイル基、シクロペンタントリイル基、シクロヘキサントリイル基、シクロヘプタントリイル基、シクロヘキサンテトライル基、シクロヘキサンペンタイル基、シクロヘキサンヘキサイル基、シクロオクタンジイル基、シクロナノンジイル基、シクロデカン*



(3)

(式中、R¹、R²、m、n、x、p1、p2、qはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0047】ここで、R¹の炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状の非置換アルキル基又はアルケニル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等を例示できる。置換アルキル基又はアルケニル基としては、これら非置換のアルキル基又はアルケニル基の水素原子の一部又は全部が例えばシアノ基、ニトロ基、炭素数1～5のアルコキシ基等で置換されたものを挙げることができる。また、xは整数であり、1～3、特に1～2が好ましい。上記式(1)において、p1、p2は正数、qは0又は正数であり、 $p1 + p2 + q = 1$ を満足する数である。即ちp1、p2、qは、本発明の化合物のp1の繰返し単位、p2の繰返し単位、qの繰返し単位の比率を示すものであるが、 $0 \leq q / (p1 + p2 + q) \leq 0.7$ 、特に $0 \leq q / (p1 + p2 + q) \leq 0.6$ であり、0.7を超えるとアルカリ不溶性となるので、レジスト用のベースポリ※

*ジイル基、シクロオクタントリイル基、シクロナノトリイル基、シクロデカントリイル基、ノルボルナンジイル基、イソボルナンジイル基、ノルボルナントリイル基、イソボルナントリイル基、アダマンタンジイル基、トリシクロ[5, 2, 1, 0², 6]デカンジイル基、アダマンタントリイル基、トリシクロ[5, 2, 1, 0², 6]デカントリイル基、トリシクロ[5, 2, 1, 0², 6]デカンメチレンジイル基、トリシクロ[5, 2, 1, 0², 6]デカンメチレントリイル基等が挙げられる。

【0045】好適には、下記一般式(3)で示される繰返し単位を有する高分子シリコン化合物を挙げることができる。

【0046】

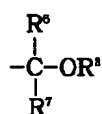
【化24】

※マーとしては不適當である。また、 $q / (p1 + p2 + q)$ が低すぎると耐熱性が低下する場合がある。また、 $0 < p1 / (p1 + p2 + q) \leq 0.9$ 、より好ましくは $0.3 < p1 / (p1 + p2 + q) \leq 0.8$ 、 $0 < p2 / (p1 + p2 + q) \leq 0.9$ 、より好ましくは $0.2 < p2 / (p1 + p2 + q) \leq 0.7$ である。p1が0になると、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる。一方、0.9を超えるとアルカリに対して溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に膜厚変化や膜内応力又は気泡の発生を引き起こしたり、親水基が少なくなるために基板との密着性が劣る場合がある。

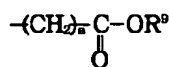
【0048】R²の酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記一般式(4)で示される基、下記一般式(5)で示される基、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基及び炭素数4～20のオキソアルキル基より選ばれた1種又は2種以上の基であることが好ましい。

【0049】

【化25】



(4)



(5)

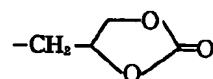
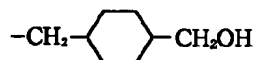
【0050】式中、R⁶、R⁷は水素原子又は炭素数1～8、好ましくは1～6、更に好ましくは1～5の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R⁸は炭素数1～18、好ましくは1～10、更に好ましくは1～8の酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい1個の炭化水素基を示し、R⁶とR⁷、R⁶とR⁸、R⁷とR⁸とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁶、R⁷、R⁸はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10、更に好ましくは1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁹は炭素数4～20、好ましくは4～15、更に好ましくは4～10の3級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20、好ましくは4～15、更に好ましくは4～10のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示す。また、aは0～6の整数である。

【0051】R⁶、R⁷の炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、R¹で説明したものと同様の基が挙げられる。

【0052】R⁸としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、或いは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示されるようなアルキル基等の基を挙げることができる。

【0053】

【化26】



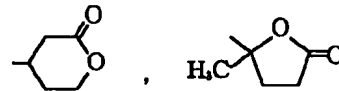
【0054】また、R⁹の炭素数4～20の3級アルキル基としては、tert-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0055】各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチ

ルシリル基、ジメチルtert-ブチル基等が挙げられ、炭素数4～20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基等が挙げられる。

【0056】

【化27】



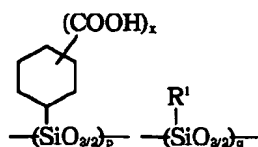
【0057】上記式(4)で示される酸不安定基として、具体的には、例えば1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-sec-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、1-シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基等の直鎖状もしくは分岐状アセタール基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基等が挙げられ、好ましくはエトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が挙げられる。一方、上記式(5)の酸不安定基として、例えばtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフランオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。

【0058】また、上記一般式(1)において、そのカルボキシ基の水素原子全体の0モル%を超え90モル%以下、好ましくは0モル%を超え80モル%以下、更に好ましくは1～60モル%が一般式(2a)又は(2b)で示されるC-O-C基を有する架橋基によって分子内及び/又は分子間で架橋されていてもよい。

【0059】この架橋基を有する高分子化合物について更に集塵すると、この高分子シリコン化合物としては、下記一般式(3a)で示される繰り返し単位を有するシリコン樹脂のカルボキシ基の一部の水素原子が酸不安定基により部分置換され、かつ残りのカルボキシ基の一部とアルケニルエーテル化合物及び/又はハロゲン化アルケニルエーテル化合物との反応により得られるC-O-C基を有する架橋基によって分子内及び/又は分子間で架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるカルボキシ基全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である高分子シリコン化合物とすることができる。

【0060】

【化28】



(3a)

(式中、 R^1 は上記した通り炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状の非置換又は置換アルキル基又はアルケニル基を示す。 x は正の整数である。 p 、 q は正数であり、 $0 \leq q / (p + q) \leq 0.6$ 、 $p + q = 1$ を満足する数である。)

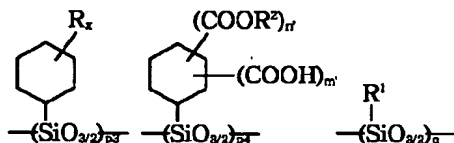
【0061】上記式(3a)において、 p 、 q は正数であり、 $p + q = 1$ を満足する数である。即ち、 p 、 q は、本発明の化合物の p の繰り返し単位、 q の繰り返し単位の比率を示すものであるが、 $0 \leq q / (p + q) \leq 0.6$ 、特に、 $0 \leq q / (p + q) \leq 0.5$ であることが好ましい。この場合 $q / (p + q) \leq 0.6$ を超えるとアルカリ不溶性になるので、レジスト用のベースポリマーとしては不適當である。また、 $q / (p + q)$ が低すぎると耐熱性が低下する場合があるので、より好ましくは $q / (p + q)$ は0.2以上であることが有効であ*

*る。なお、 p 、 q はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターン寸法制御、パターン形状コントロールを任意に行うことができる。

【0062】このような高分子シリコン化合物として具体的には、下記一般式(3b)で示される繰り返し単位を有するシリコン樹脂の R で示されるカルボキシル基の一部とアルケニルエーテル化合物及び／又はハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる $C-O-C$ 基を有する架橋基によって分子内及び／又は分子間で架橋されており、酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)におけるカルボキシル基全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である高分子シリコン化合物とすることができる。

【0063】

【化29】



(3b)

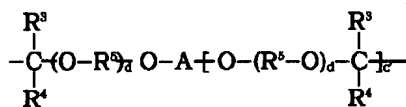
(式中、 R はカルボキシル基又は $COOR^2$ を示すが、 R の少なくとも1つはカルボキシル基である。 R^1 は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状の非置換又は置換アルキル基又はアルケニル基、 R^2 は酸不安定基を示す。 x は正の整数である。 m' は0又は正の整数であり、 n' は正の整数であり、 $m' + n' \leq 5$ を満足する数である。 p_3 は正数、 p_4 は0又は正数、 q は0又は正数であり、 $0 < p_3 / (p_3 + p_4 + q) \leq 0.8$ 、 $0 \leq q / (p_3 + p_4 + q) \leq 0.6$ 、 $0.4 \leq (p_3 +$

$p_4) / (p_3 + p_4 + q) \leq 1$ 、 $p_3 + p_4 + q = 1$ を満足する数である。なお、 $p_3 + p_4 = p$ であり、 p は上記の通りである。)

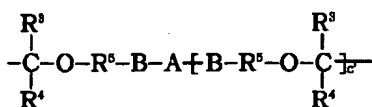
また、 $C-O-C$ 基を有する架橋基としては、下記一般式(2a)又は(2b)で示されるものを挙げることができる。

【0064】

【化30】



(2a)



(2b)

(式中、 R^3 、 R^4 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^3 と R^4 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には

R^3 、 R^4 は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^5 は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 d は0又は1～10の整数である。 A

は、c 価の炭素数 1～50 の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基（好ましくは炭素数 1～20 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、又は炭素数 6～30 のアリーレン基）を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。B は $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。c は 2～8、c' は 1～7 の整数である。）

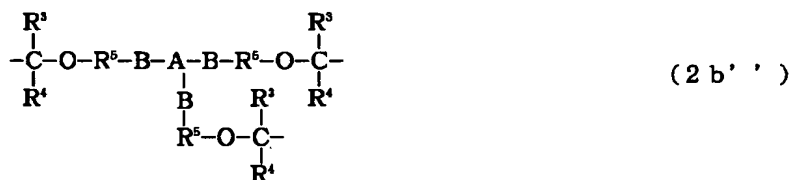
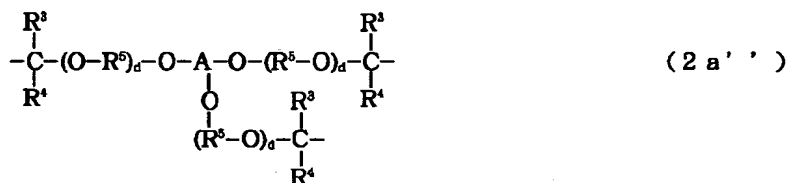
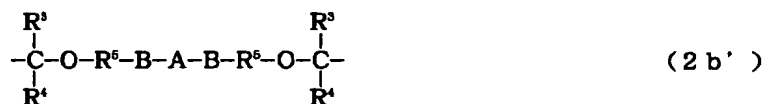
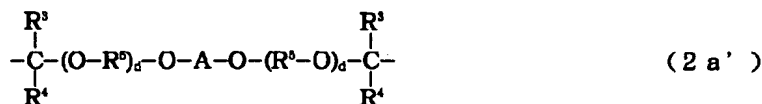
【0065】ここで、炭素数 1～8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては上述したものと同様のもの*

* を例示することができる。なお、A の具体例は後述する。この架橋基 (2a)、(2b) は、後述するアルケニルエーテル化合物、ハロゲン化アルキルエーテル化合物に由来する。

【0066】架橋基は、上記式 (2a)、(2b) の c' の値から明らかなように、2 価に限られず、3 価～8 価の基でもよい。例えば、2 価の架橋基としては、下記式 (2a')、(2b')、3 価の架橋基としては、下記式 (2a'')、(2b'') で示されるものが挙げられる。

【0067】

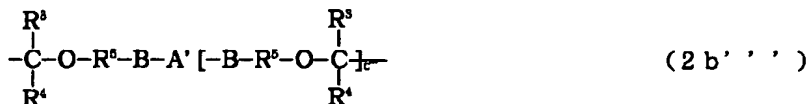
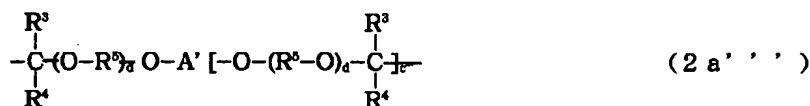
【化31】



なお、好ましい架橋基は下記一般式 (2a''') 又は (2b''') である。

【0068】

【化32】



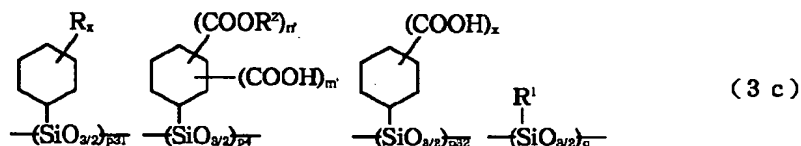
(式中、 R^3 、 R^4 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^3 と R^4 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^3 、 R^4 は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^5 は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 d は0又は1～5の整数である。 A' は、 c' 価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。 c' は2～4、 c'' は1～*

* 3の整数である。)

【0069】本発明の上記式(3a)の高分子シリコン化合物としては、具体的な例として、下記一般式(3c)で示される繰り返し単位を有するシリコン樹脂の R で示されるカルボキシル基の水素原子が取れてその末端酸素原子が下記一般式(2a)又は(2b)で示される $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基を有する2価以上の架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されており、酸不安定基と架橋基との合計量が式(3a)におけるカルボキシル基全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である高分子シリコン化合物を挙げることができる。

【0070】

【化33】



(式中、 R はカルボキシル基又は COOR^2 を示すが、 R の少なくとも1つはカルボキシル基である。 R^1 は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状の非置換又は置換アルキル基又はアルケニル基を示し、 R^2 は上述した通りの酸不安定基を示す。 $p31$ は正数、 $p32$ 、 $p4$ 、 q は0又は正数であり、 $0 < p31 / (p31 + p32 + p4 + q) \leq 0.8$ 、 $0 \leq p4 / (p31 + p32 + p4 + q) \leq 0.8$ 、 $0 \leq q / (p31 + p32 + p4 + q) \leq 0.6$ 、 $0.4 \leq (p31 + p32 + p4) / (p31 + p32 + p4 + q) \leq 1$ 、 $p31 + p32 +$

$p4 + q = 1$ を満足する数である。 x は正の整数である。 m' は0又は正の整数であり、 n' は正の整数であり、 $m' + n' \leq 5$ を満足する数である。なお、 $p31 + p32 = p3$ であり、 $p3$ は上記の通りである。)

【0071】 $p31$ 、 $p32$ 、 $p4$ 、 q は上述した数を示すが、より好ましくは、 $p31$ 、 $p32$ 、 $p4$ 、 q の値は下記の通りである。

【0072】

【数1】

$$0 < \frac{p31}{p31+p32+p4+q} \leq 0.8, \text{ 特に } 0.002 \leq \frac{p31}{p31+p32+p4+q} \leq 0.6$$

$$0 \leq \frac{p32}{p31+p32+p4+q} \leq 0.5, \text{ 特に } 0.01 \leq \frac{p32}{p31+p32+p4+q} \leq 0.4$$

$$0 \leq \frac{p4}{p31+p32+p4+q} \leq 0.8, \text{ 特に } 0.01 \leq \frac{p4}{p31+p32+p4+q} \leq 0.6$$

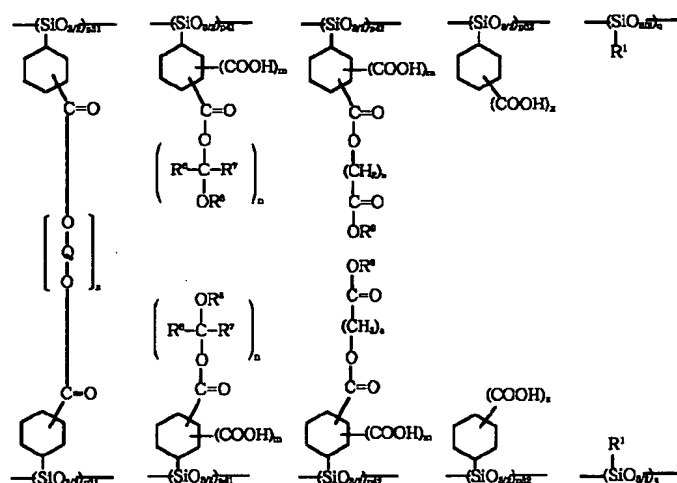
$$0 \leq \frac{q}{p31+p32+p4+q} \leq 0.6, \text{ 特に } 0.1 \leq \frac{q}{p31+p32+p4+q} \leq 0.5$$

$$0.4 \leq \frac{p31+p32+p42}{p31+p32+p4+q} \leq 1, \text{ 特に } 0.5 \leq \frac{p31+p32+p4}{p31+p32+p4+q} \leq 1$$

【0073】この高分子化合物の例としては、下記式
(3'-1)、(3'-2)で示されるものを挙げるこ
とができる。

* 【0074】
【化34】

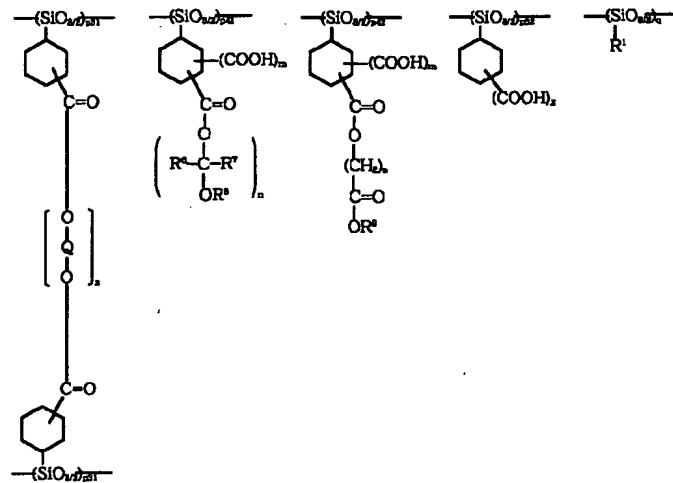
*



(3'-1)

【0075】

【化35】



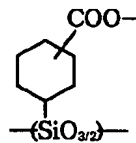
(3' - 2)

【0076】なお、上記式中、 $p41$ 、 $p42$ はそれぞれ0又は正数であるが、 $p41$ と $p42$ は同時に0となることはない。 $p41 + p42 = p4$ である。式(3'-1)は分子間結合、式(3'-2)は分子内結合をしている状態を示し、これらはそれぞれ単独で又は混在していてもよい。ここで、 $p41 / (p41 + p42)$ は好ましくは0.1~1、より好ましくは0.5~1、更に好ましくは0.7~1である。

【0077】QはC-O-C基を有する架橋基、典型的には上記式(2a)又は(2b)で示される架橋基、特に式(2a')、(2b')や(2a'')、(2b'')、好ましくは(2a''')、(2b''')で示される架橋基である。この場合、架橋基が3個以上の場合、上記式(3a)において、下記の単位の3個以上にQが結合したものとなる。

【0078】

【化36】



【0079】本発明の上記式(3a)の高分子シリコン化合物は、そのカルボキシル基の一部の水素原子が酸不安定基及び上記C-O-C基を有する架橋基で置換されているものであるが、より好ましくは、酸不安定基と架橋基との合計が式(3a)におけるカルボキシル基の全体に対して平均0モル%を超え80モル%以下、特に2~40モル%であることが好ましい。

【0080】この場合、式(3a)におけるカルボキシル基の全体に対するC-O-C基を有する架橋基の割合は平均0モル%を超え80モル%以下、特に1~20モ

ル%が好ましい。0モル%となると、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、架橋基の長所を引き出すことができなくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えると、架橋しすぎてゲル化し、アルカリに対して溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に膜厚変化や膜内応力又は気泡の発生を引き起こしたり、親水基が少なくなるために基板との密着性に劣る場合がある。

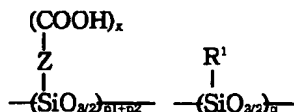
【0081】式(3a)におけるカルボキシル基の全体に対する酸不安定基の割合は、平均0モル%を超え80モル%以下、特に10~40モル%が好ましい。0モル%になるとアルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えるとアルカリに対する溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に現像液との親和性が低くなり、解像性が劣る場合がある。

【0082】なお、C-O-C基を有する架橋基及び酸不安定基はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターン寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。本発明の高分子シリコン化合物において、C-O-C基を有する架橋基及び酸不安定基の含有量は、レジスト膜の溶解速度のコントラストに影響し、パターン寸法制御、パターン形状等のレジスト材料の特性にかかわるものである。

【0083】ここで、上記高分子シリコン化合物は分子内に2種以上の酸不安定基を持つものでもよく、異なる酸不安定基を持つ2種以上のポリマー同士をブレンドしてもよい。

【0084】本発明の高分子シリコン化合物は、重量平均分子量が1,000~50,000、好ましくは1,500~30,000である。重量平均分子量が1,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、50,000を超えるとレジスト材料をスピンコートするとき均一に塗布することができなくなる。

【0085】次に、本発明の上記式(1)の高分子シリコン化合物の製造方法について説明すると、この高分子シリコン化合物はカルボン酸アルキルエステル基が結合した2価～6価の炭素数5～12の単環式もしくは多環式炭化水素基又は有橋環式炭化水素基を有するトリクロロシラン化合物及び必要に応じて直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基のトリクロロシラン化合物を加水分解し、加水分解縮合物を更に熱縮合した後、アルキルエステル基を一般的な方法によって加水分解(KOH、N*



(式中、R¹、p₁、p₂、q、xは上記と同様の意味を示し、この場合x=m+nを示す。)

【0087】ここで、酸不安定基の導入は公知の方法によって行うことができる。また、C-O-C基を有する架橋基により架橋させる方法は、アルケニルエーテル化合物又はハロゲン化アルキルエーテル化合物を使用する

方法を挙げることができる。
【0088】即ち、C-O-C基を有する架橋基を持つ本発明の高分子シリコン化合物を製造する方法としては、上記の重合方法により得られた高分子シリコン化合物(1')のカルボキシル基に一般式(4)で示される酸不安定基を導入し、単離後、アルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋させる方法、或いはアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により分子内及び/又は分子間でC-O-Cで示される基により架橋させ、単離後、一般式(4)で示される酸不安定基を導入する方法、或いはアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応と一般式(4)で示される酸不安定基の導入

* aOH等)して下記式(1')の高分子シリコン化合物を得ることができる。なお、保存安定性を考慮して主鎖末端のシラノール基を保護するためにトリメチルシリル化することが好ましい。得られた高分子シリコン化合物のカルボキシル基に酸不安定基を導入し、目的とする高分子シリコン化合物を得ることができる。

【0086】

【化37】

(1')

を一括に行う方法が挙げられるが、アルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応と一般式(4)で示される酸不安定基の導入を一括に行う方法が好ましい。また、これによって得られた高分子シリコン化合物に、必要に応じて一般式(5)で示される酸不安定基、3級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基等の導入を行うことも可能である。

【0089】具体的には、第1方法として、上記式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子シリコン化合物と、下記一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物と、下記一般式(4a)で示される化合物を用いる方法、第2方法として、上記式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子シリコン化合物と、下記一般式(VII)又は(VIII)で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物と、下記一般式(4b)で示される化合物を用いる方法が挙げられる。

【0090】

【化38】

第1方法



【0091】ここで、R¹、Z、R⁴、R⁵、R⁷、R⁸、p 1、p 2、q、xは上記と同様の意味を示し、また、R^{3a}、R^{6a}は水素原子又は炭素数1～7の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。

【0092】更に、式(1)又は(11)で示されるビニルエーテル化合物において、Aはc価(cは2～8を示す)の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、Bは-CO-O-、-NHCOO-又は-NHCONH-を示し、R⁵は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示し、dは0又は1～10の整数を示す。

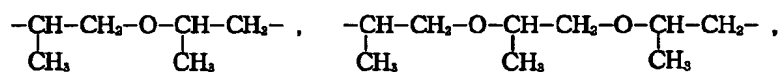
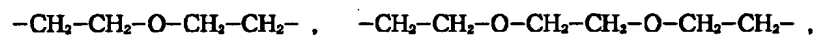
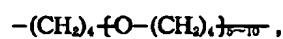
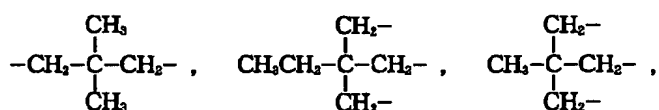
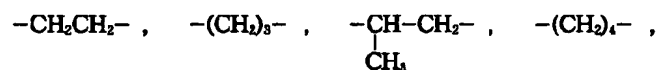
【0093】具体的には、Aのc価の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基としては、好ましくは炭素数1～50、特に1～40のO、NH、N

(CH₃)、S、SO₂等のヘテロ原子が介在してもよい非置換又は水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子置換のアルキレン基、好ましくは炭素数6～50、特に6～40のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基、上記各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離したc' '価(c' 'は3～8の整数)の基が挙げられ、更にc価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。

【0094】具体的に例示すると、Aとして下記のもの
30 が挙げられる。

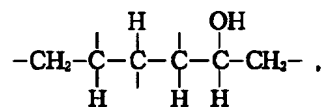
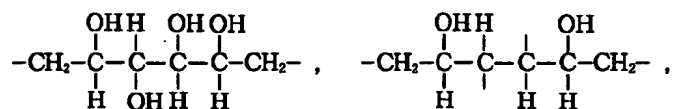
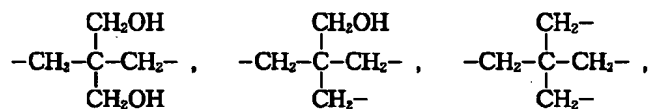
【0095】

【化39】



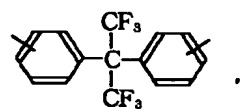
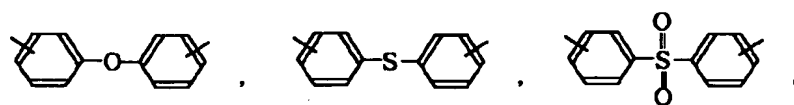
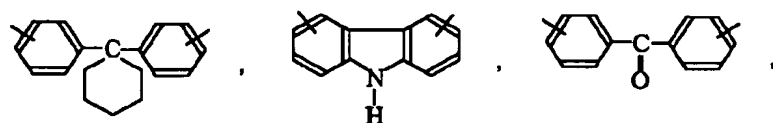
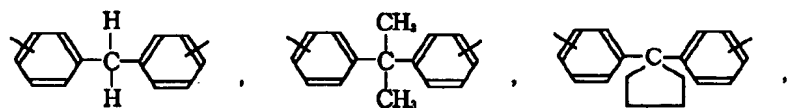
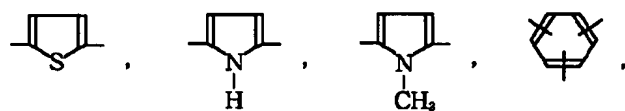
【0096】

* * 【化40】



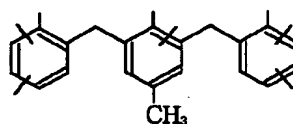
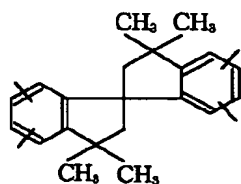
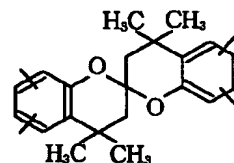
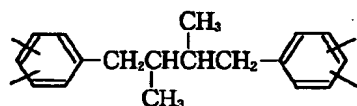
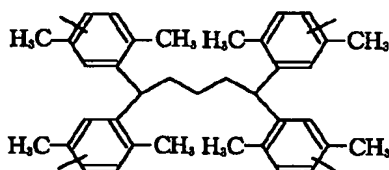
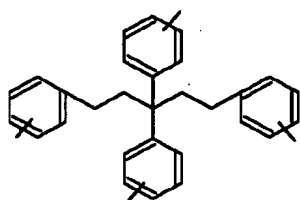
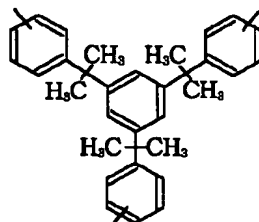
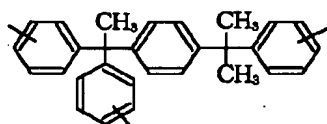
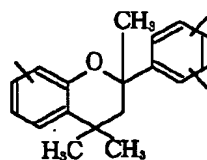
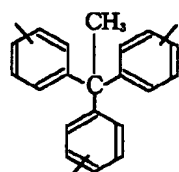
【0097】

【化41】



【0098】

【化42】



【0099】一般式 (I) で示される化合物は、例えば、Stephen. C. Lapin, Polymer s Paint Colour Journal. 17 9 (4237)、321 (1988) に記載されている方法、即ち多価アルコールもしくは多価フェノールとアセチレンとの反応、又は多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により合成することができる。

【0100】式 (I) の化合物の具体例として、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコ

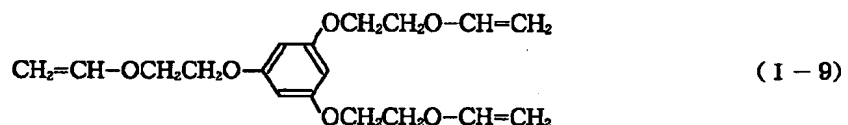
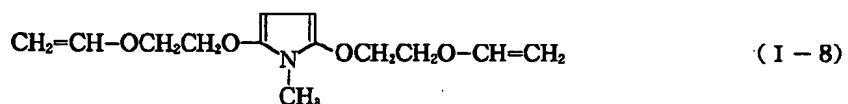
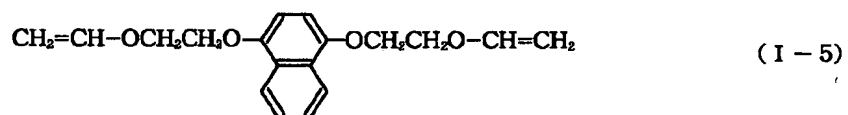
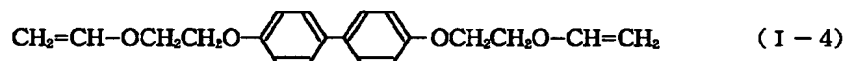
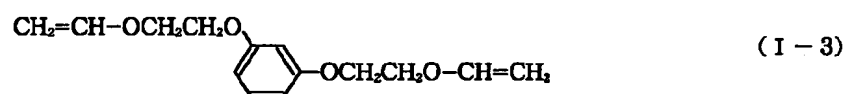
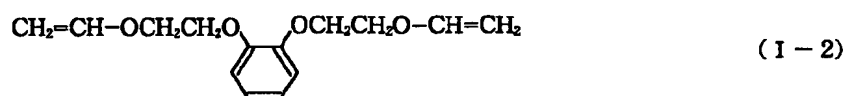
ルジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニル

エーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、
ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビト
ールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニ
ルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエー
テル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエー
テル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、
トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、ト
リメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、ト*

*リメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペン
タエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエ
リスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリ
スリトールテトラエチレンビニルエーテル並びに以下の
式 (I-1) ~ (I-31) で示される化合物を挙げる
ことができるが、これらに限定されるものではない。

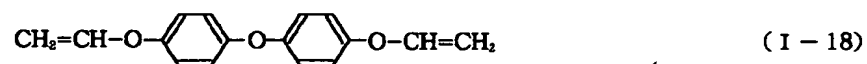
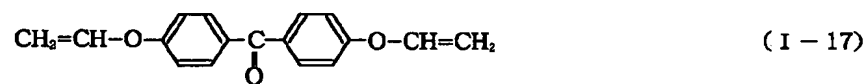
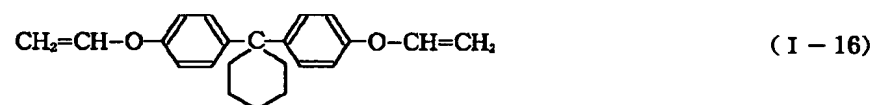
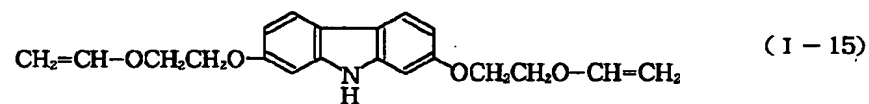
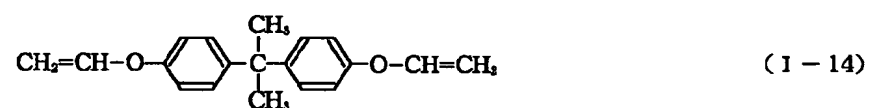
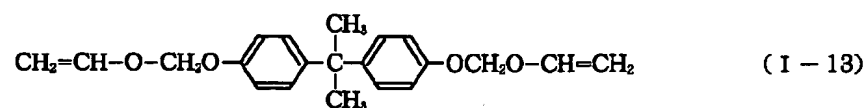
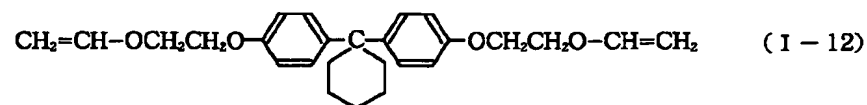
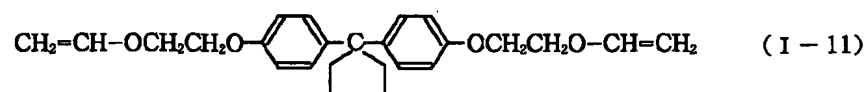
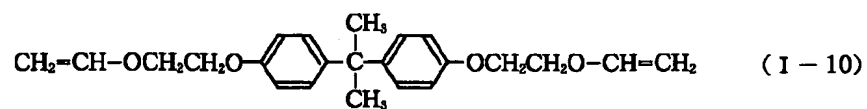
【0101】

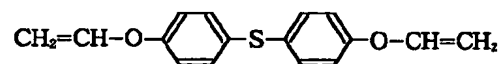
【化43】



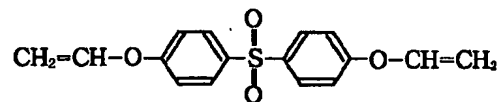
【0102】

【化44】

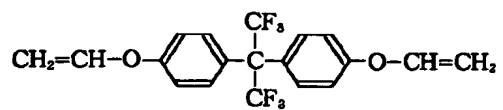




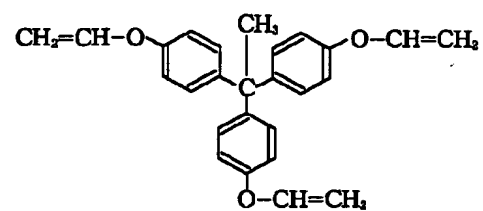
(I-19)



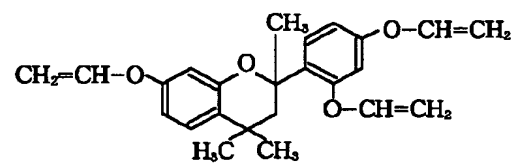
(I-20)



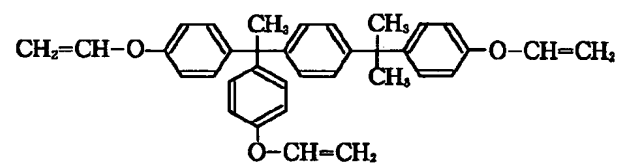
(I-21)



(I-22)



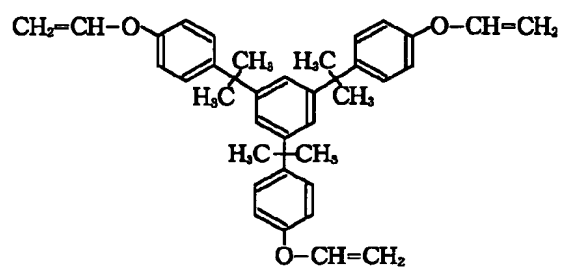
(I-23)



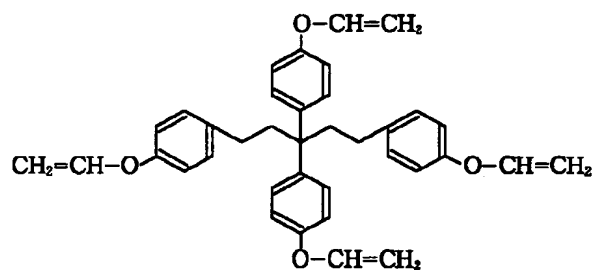
(I-24)

【0104】

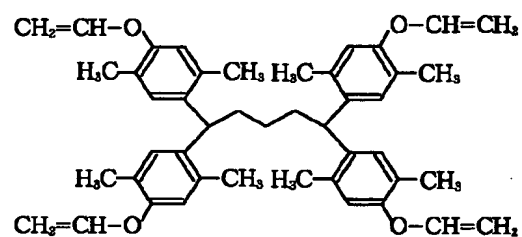
【化46】



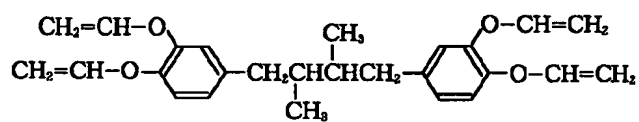
(I - 25)



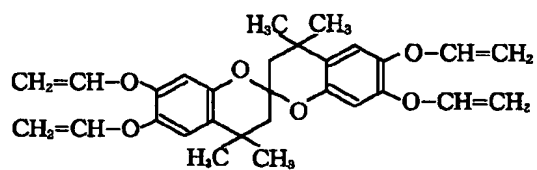
(I - 26)



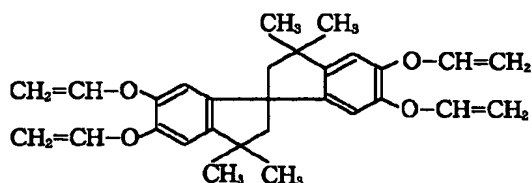
(I - 27)



(I - 28)



(I - 29)



(I - 30)



(I - 31)

【0106】一方、Bが —CO—O— の場合の上記一般式(ⅠⅠ)で示される化合物は、多価カルボン酸とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により製造することができる。Bが —CO—O— の場合の式(ⅠⅠ)で示される化合物の具体例としては、テレフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル酸ジエチレンビニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビ*

*ニルエーテル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0107】更に、本発明において好適に用いられるアルケニルエーテル基含有化合物としては、下記一般式（III）、（IV）又は（V）等で示される活性水素を有するアルケニルエーテル化合物とイソシアナート基を有する化合物との反応により合成されるアルケニルエーテル基含有化合物を挙げることができる。

【0 1 0 8】

【化4 8】



(I I I)



(IV)



(V)

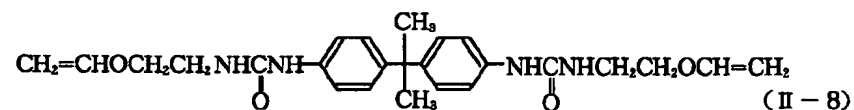
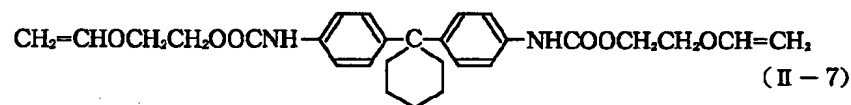
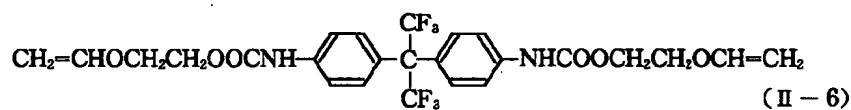
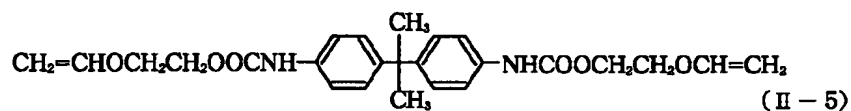
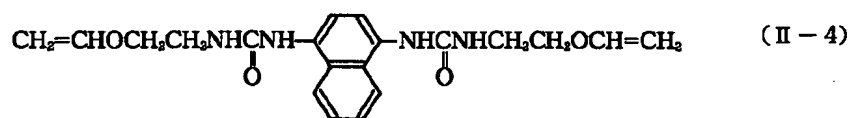
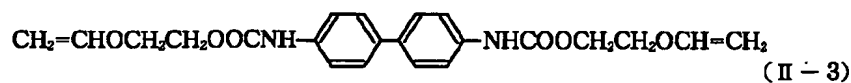
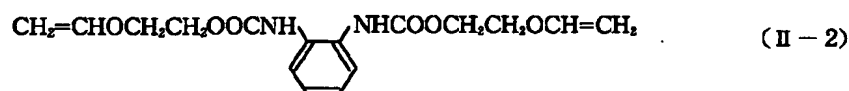
(R^{3a}、R⁴、R⁵は上記と同様の意味を示す。)

【0109】Bが-NHCOO-又は-NHCONH-の場合の上記一般式(I I)で示されるイソシアナート基を有する化合物としては、例えば架橋剤ハンドブック(大成社刊、1981年発行)に記載の化合物を用いることができる。具体的には、トリフェニルメタントリイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナートの二量体、ナフタレン-1,5-ジイソシアナート、o-トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等のポリイソシアナート型、トリレンジイソシアナ

ートとトリメチロールプロパンの付加体、ヘキサメチレンジイソシアナートと水との付加体、キシレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとの付加体等のポリイソシアナートアダクト型等を挙げることができる。上記イソシアナート基含有化合物と活性水素含有アルケニルエーテル化合物とを反応させることにより末端にアルケニルエーテル基を持つ種々の化合物ができる。このような化合物として以下の式(II-1)～(II-11)で示されるものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

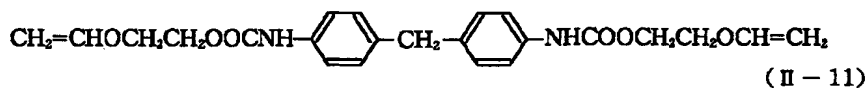
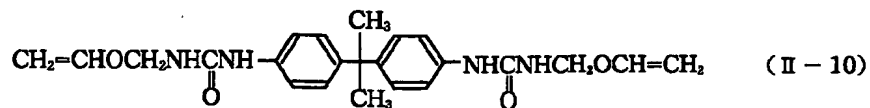
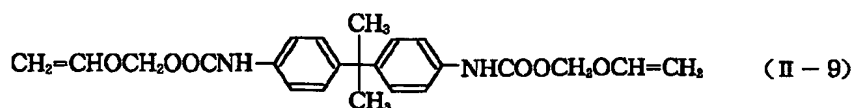
【0 1 1 0】

【化49】



【0111】

【化50】

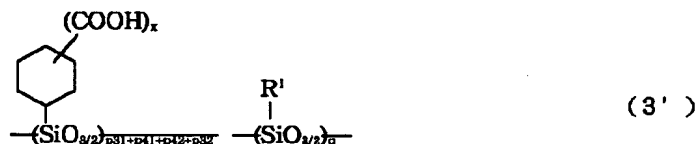


【0112】上記第1方法においては、例えば式(3a)の高分子シリコン化合物を得る場合、重量平均分子量が1,000~50,000であり、好ましくは下記一般式(3')で示される高分子化合物のカルボキシル基の1モルに対してp31モルの一般式(I)、(II)で示されるアルケニルエーテル化合物及びp41+*

* p 4 2 モルの一般式 (4 a) で示される化合物を反応させて、例えば下記一般式 (3 a' - 1)、(3 a' - 2) で示される高分子化合物を得ることができる。

【0 1 1 3】

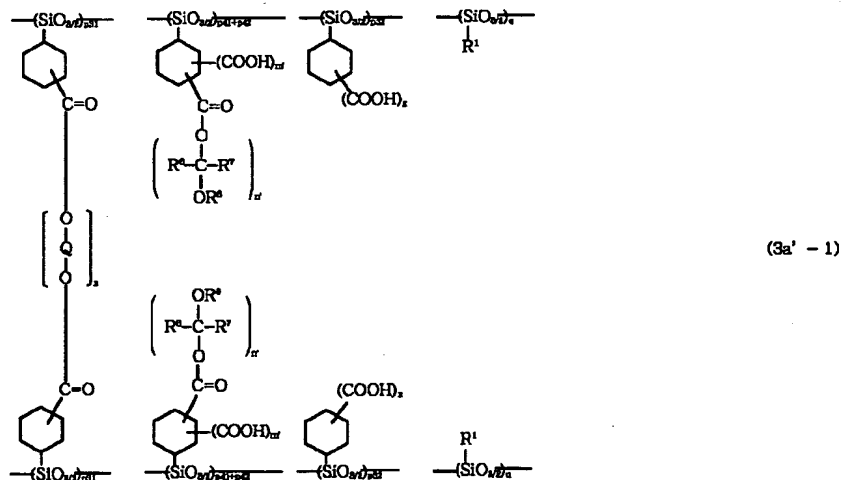
【化5 1】



【0114】ここで、 R^1 、 x 、 p_{31} 、 p_{41} 、 p_{42} 、 p_{32} 、 q は上記と同様の意味を示し、 $p_{31}+p_{41}+p_{42}+p_{32}+q=1$ である。

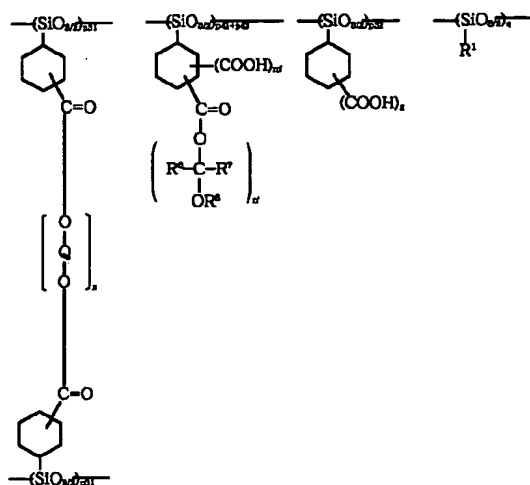
※【0 1 1 5】
【化5 2】

✱



【0 1 1 6】

【化53】



(3a' - 2)

上記式においてQ、m'、n'及びその他の符号は上記と同じである。

【0117】第1の方法において、反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0118】触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が好ましく、その使用量は反応する一般式(1')で示される高分子化合物のカルボキシル基の1モルに対して0.1~10モル%であることが好ましい。

【0119】反応温度としては-20~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.2~100時間、好ましくは0.5~20時間である。

【0120】上記反応を単離せずに一括して行う場合、一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物と一般式(4a)で示される化合物を添加する順序は特に限定されないが、初めに一般式(4a)で示される化合物を添加し、反応が十分進行した後に一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物を添加するのが好ましい。例えば一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物と一般式(4a)で示される化合物を同時に添加したり、一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物を先に添加した場合には、一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物の反応点の一部が反応系中の水分により加水分解され、生成した高分子化合物の構造が複雑化し、物性の制御が困難となる場合がある。

【0121】

【化54】

第2方法



(式中、 R^1 、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ 、 R^{6a} 、 R^7 、 R^8 、 $p1$ 、 $p2$ 、 q 、 x 、 A 、 B 、 c 、 d はそれぞれ上記と同様の意味を示し、 Z はハロゲン原子(Cl 、 Br 又は I)である。)

【0122】なお、上記式(VI)、(VII)の化合物や式(4b)の化合物は、上記式(I)、(II)の化合物や式(4a)の化合物に塩化水素、臭化水素又はヨウ化水素を反応させることにより得ることができる。

【0123】上記第2方法は、例えば式(3a)の高分子シリコン化合物を得る場合、重量平均分子量が1,000~500,000の上記一般式(3')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基及びカルボキシル基の1モルに対して $p31+p41$ モルの一般式(VI)又は(VII)で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物及び $p41$ モルの一般式(4b)で示される化合物を反応させて、例えば上記式(3a'-1)、(3a'-2)で示される高分子化合物を得ることができる。

【0124】上記製造方法は、溶媒中において塩基の存在下で行うことが好ましい。反応溶媒としては、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチル

アセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0125】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は反応する一般式(1')で示される高分子化合物のカルボキシル基の1モルに対して1モル倍以上、特に5モル倍以上であることが好ましい。

【0126】反応温度としては $-50 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 60^\circ\text{C}$ であり、反応時間としては0.5~100時間、好ましくは1~20時間である。

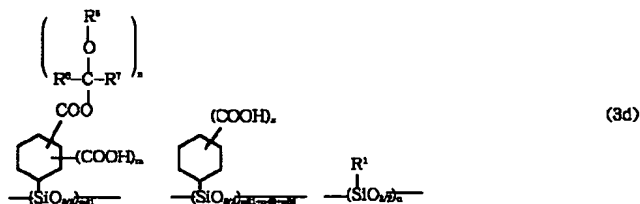
【0127】なお、上述したように、式(1')又は(3')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物に式(4a)又は(4b)の化合物を反応させて、得られた酸不安定基を有する化合物、例えば下記式(3d)で示される化合物を得た後、これを単離し、次いで式(I)、(II)或いは(VI)、(VII)で示される化合物を用いて架橋を行うようにしてもよい。

【0128】

【化55】

30

40

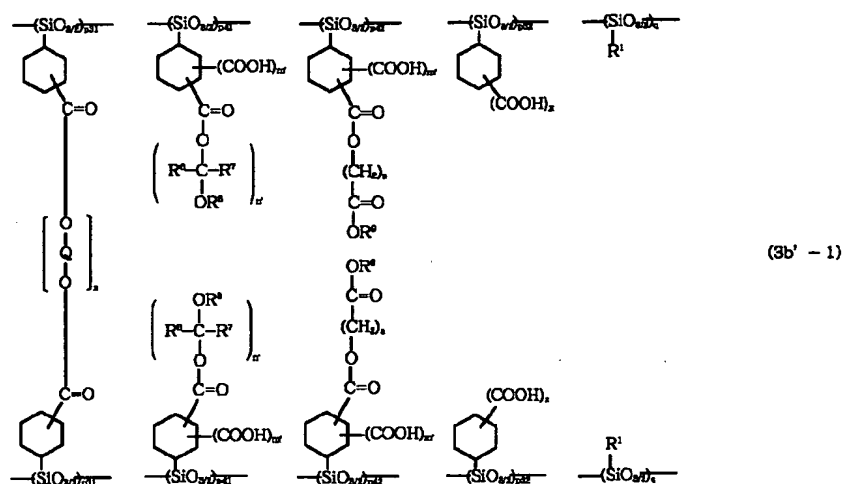


【0129】上記第1又は第2方法により得られた例えば式(3a'-1)、(3a'-2)で示されるような高分子化合物に、必要に応じて元の一般式(3')で示される高分子化合物のカルボキシル基の1モルに対してp42モルの二炭酸ジアルキル化合物、アルコキシカルボニルアルキルハライド等を反応させて一般式(5)で示される酸不安定基を導入したり、3級アルキルハライド*

*ド、トリアルキルシリルハライド、オキシアルキル化合物等を反応させて、例えば一般式(3b'-1)、(3b'-2)で示される高分子化合物を得ることができる。

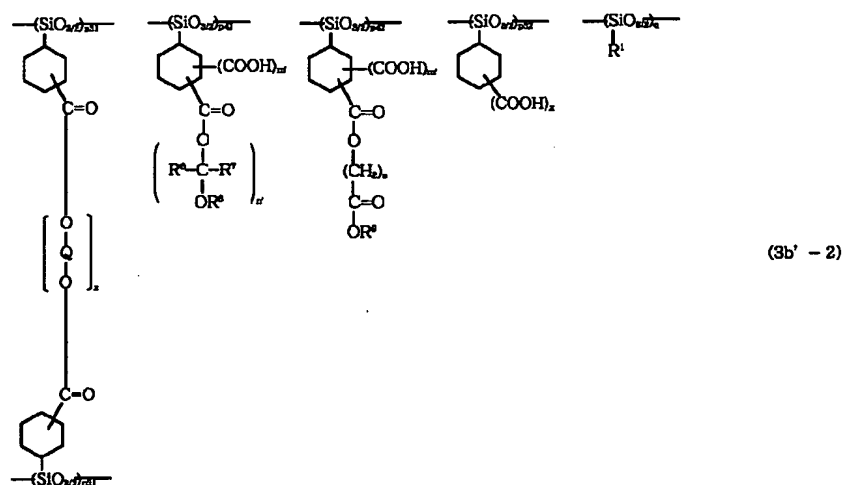
【0130】

【化56】



【0131】

※ ※ 【化57】



上記式においてQ、m'、n'及びその他の符号は上記50と同じである。

【0132】上記式(5)の酸不安定基の導入方法は、溶媒中において塩基の存在下で行うことが好ましい。

【0133】反応溶媒としては、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0134】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は元の一般式(1')で示される高分子化合物のカルボキシル基の1モルに対して1モル倍以上、特に5モル倍以上であることが好ましい。

【0135】反応温度としては0~100℃、好ましくは0~60℃である。反応時間としては0.2~100時間、好ましくは1~10時間である。

【0136】二炭酸ジアルキル化合物としては二炭酸ジ-tert-ブチル、二炭酸ジ-tert-アミル等が挙げられ、アルコキシカルボニルアルキルハライドとしてはtert-ブトキシカルボニルメチルクロライド、tert-アミロキシカルボニルメチルクロライド、tert-ブトキシカルボニルメチルブロマイド、tert-ブトキシカルボニルエチルクロライド等が挙げられ、トリアルキルシリルハライドとしてはトリメチルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライド、ジメチル-tert-ブチルシリルクロライド等が挙げられる。

【0137】また、上記第1又は第2の方法により得られた一般式(3a'-1)、(3a'-2)で示される高分子化合物に、必要に応じて元の一般式(3')で示される高分子化合物のカルボキシル基の1モルに対して*

* p42モルの3級アルキル化剤、オキソアルキル化合物を反応させて3級アルキル化又はオキソアルキル化することができる。

【0138】上記方法は、溶媒中において酸の存在下で行うことが好ましい。反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0139】触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が好ましく、その使用量は元の一般式(1')で示される高分子化合物のカルボキシル基の1モルに対して0.1~10モル%であることが好ましい。

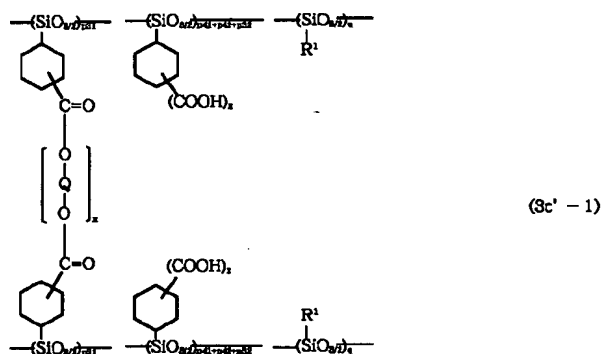
【0140】反応温度としては-20~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.2~100時間、好ましくは0.5~20時間である。

【0141】3級アルキル化剤としてはイソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン等が挙げられ、オキソアルキル化合物としてはα-アンジェリカラクトン、2-シクロヘキセン-1-オン、5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン等が挙げられる。

【0142】なお、一般式(3a'-1)、(3a'-2)で示される高分子化合物を経由せずに直接下記一般式(3c'-1)又は(3c'-2)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物に一般式(5)で示される酸不安定基、3級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基等を導入後、必要に応じて一般式(4)で示される酸不安定基を導入することもできる。

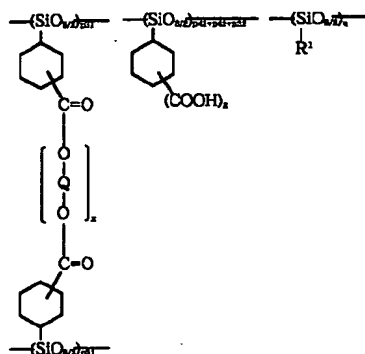
【0143】

【化58】



【0144】

【化59】



(3c' - 2)

【0145】本発明の高分子化合物において、 R^2 の酸不安定基としては1種に限られず、2種以上を導入することができる。この場合、式(1')の高分子化合物の全水酸基1モルに対してp41モルの酸不安定基を上記のようにして導入した後、これと異なる酸不安定基を上記と同様の方法でp42モル導入することによって、かかる酸不安定基を2種又は適宜かかる操作を繰り返してそれ以上導入した高分子化合物を得ることができる。

【0146】本発明の高分子シリコン化合物は、化学増幅ボジ型レジスト材料のベースポリマーとして有効であり、本発明は、この高分子シリコン化合物をベースポリマーとする下記成分を含有する化学増幅ボジ型レジスト材料を提供する。

- (A) 有機溶剤
 - (B) ベース樹脂として上記高分子シリコン化合物
 - (C) 酸発生剤
- 更に必要により
- (D) 溶解制御剤
 - (E) 塩基性化合物
 - (F) 分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する化合物
 - (G) アセチレンアルコール誘導体

【0147】ここで、本発明で使用される(A)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解制御剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチ

ルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

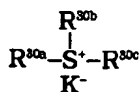
【0148】有機溶剤の使用量は、(B)成分のベース樹脂100部(重量部、以下同様)に対して200~1,000部、特に400~800部が好適である。

(C)成分の酸発生剤としては、

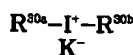
- ①下記一般式(6a-1)、(6a-2)又は(6b)のオニウム塩、
 - ②下記一般式(7)のジアゾメタン誘導体、
 - ③下記一般式(8)のグリオキシム誘導体、
 - ④下記一般式(9)のビススルホン誘導体、
 - ⑤下記一般式(10)のN-ヒドロキシミド化合物のスルホン酸エステル、
 - ⑥β-ケトスルホン酸誘導体、
 - ⑦ジスルホン誘導体、
 - ⑧ニトロベンジルスルホネート誘導体、
 - ⑨スルホン酸エステル誘導体
- 等が挙げられる。

【0149】

【化60】



(6a-1)



(6a-2)

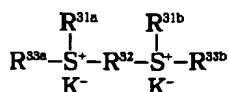
(式中、R^{30a}、R^{30b}、R^{30c}はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を表し、これら基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、R^{30b}とR^{30c}とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、R^{30b}、R^{30c}はそれぞれ炭素数1~6のアルキレン基を示し、K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

【0150】上記R^{30a}、R^{30b}、R^{30c}は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基、オキソアルケニル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられ、また2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等の2-アルキル-2-オキソエチル基を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、*

* m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-(フェニル)-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0151】

【化61】



(6b)

(式中、R^{31a}、R^{31b}はそれぞれ炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R³²は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、R^{33a}、R^{33b}はそれぞれ炭素数3~7の2-オキソアルキル基を示し、K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

【0152】上記R^{31a}、R^{31b}として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル

基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R³²としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。R^{33a}、R^{33b}としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げ

られる。K⁻は式(6a)と同様のものを挙げることができる。

*【0153】
*【化62】

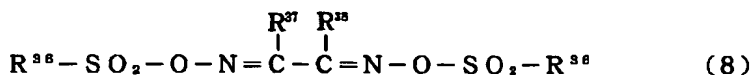


(式中、R³⁴、R³⁵は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

【0154】R³⁴、R³⁵のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフ※

※エニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0155】
【化63】

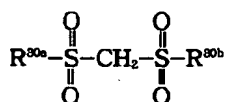


(式中、R³⁶、R³⁷、R³⁸は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、R³⁷、R³⁸は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R³⁷、R³⁸はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

★【0156】R³⁶、R³⁷、R³⁸のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R³⁴、R³⁵で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R³⁷、R³⁸のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0157】
【化64】

★30



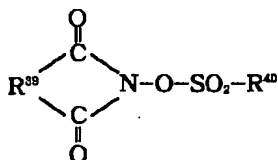
(9)

(式中、R^{30a}、R^{30b}は上記と同じである。)

【0158】

☆【化65】

☆



(10)

(式中、R³⁹は炭素数6~10のアリーレン基、炭素数1~6のアルキレン基又は炭素数2~6のアルケニレン基を表し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。R⁴⁰は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を表し、こ

れらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1~4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3~5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子で置換されていてもよい。)

【0159】ここで、R³⁹のアリーレン基としては、1,2-フェニレン基、1,8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、1,2-エチレン

基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1-フェニル-1, 2-エチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。R⁴⁰のアルキル基としては、R^{30a}~R^{30c}と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペントキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペントキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0160】なお、更に置換されていてもよい炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基等が、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、tert-ブトキシ基等が、単環の芳香族基としては、フェニル基、ピリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0161】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブ

タンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-o-

- (n-ブタンスルホニル) - 2, 3-ペンタンジオン
 グリオキシム、ビス-*o*- (n-ブタンスルホニル) -
 2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-
 (メタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、
 ビス-*o*- (トリフルオロメタンスルホニル) -
 α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (1, 1, 1-
 トリフルオロエタンスルホニル) - α -ジメチルグリオ
 キシム、ビス-*o*- (tert-ブタンスルホニル) -
 α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (パーフルオロ
 オクタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、
 ビス-*o*- (シクロヘキサンスルホニル) - α -ジメチル
 グリオキシム、ビス-*o*- (ベンゼンスルホニル) - α -
 α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (p-フルオロベン
 ゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-
o- (p-tert-ブチルベンゼンスルホニル) - α -ジメチル
 グリオキシム、ビス-*o*- (キシレンスル
 ホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (カン
 ファースルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等の
 グリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン、
 ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチル
 スルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビス
 プロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニ
 ルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビス
 ベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、2-
 シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスル
 ホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-
 (p-トルエンスルホニル) プロパン等の β -ケトスル
 ホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシル
 ジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホ
 ン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン
 酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホ
 ネット誘導体、1, 2, 3-トリス (メタンスルホニル
 オキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリフルオロ
 メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリ
 ス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスル
 ホン酸エステル誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミド
 メチルスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイ
 ミドトリフルオロメチルスルホン酸エステル、N-ヒド
 ロキシスクシンイミドエチルスルホン酸エステル、N-
 ヒドロキシスクシンイミドプロピルスルホン酸エステ
 ル、N-ヒドロキシスクシンイミドイソプロピルスルホ
 ン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドペンチル
 スルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドオ
 クチルスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイ
 ミド-p-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキ
 シスクシンイミド-p-アニシルスルホン酸エステル、
 N-ヒドロキシスクシンイミド-2-クロロエチルスル
 ホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼ
 ンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド
 -2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホン酸エステ

ル、N-ヒドロキシスクシンイミドナフチルスルホン酸
 エステル、N-ヒドロキシ-2-フェニルスクシンイミ
 ドメチルスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミ
 ドメチルスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミ
 ドエチルスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-2-フ
 エニルマレイミドメチルスルホン酸エステル、N-ヒド
 ロキシグルタルイミドメチルスルホン酸エステル、N-
 ヒドロキシグルタルイミドフェニルスルホン酸エステ
 ル、N-ヒドロキシフタルイミドメチルスルホン酸エス
 テル、N-ヒドロキシフタルイミドフェニルスルホン酸
 エステル、N-ヒドロキシフタルイミドトリフルオロメ
 タンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタルイミド
 -p-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-
 1, 8-ナフタルイミドメチルスルホン酸エステル、N-
 ヒドロキシ-1, 8-ナフタルイミドフェニルスルホ
 ン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-
 2, 3-ジカルボキシイミドメチルスルホン酸エステ
 ル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカ
 ルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステ
 ル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカ
 ルボキシイミド-p-トルエンスルホン酸エステル等の
 N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導
 体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸ト
 リフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホ
 ン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスル
 ホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-
 tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トル
 エンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トル
 エンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフ
 エニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス
 (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、ト
 リフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウ
 ム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチ
 ル (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフ
 ルオロメタンスルホン酸 (2-ノルボルニル) メチル (2-
 オキソシクロヘキシル) スルホニウム、1, 2'-ナ
 フチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムト
 リフレート等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニ
 ル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジ
 アゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾ
 メタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、
 ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (s
 ec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブ
 ロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピル
 スルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルス
 ルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス
 -*o*- (p-トルエンスルホニル) - α -ジメチルグリオ
 キシム、ビス-*o*- (n-ブタンスルホニル) - α -
 α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナ
 フチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-

ヒドロキシスクシンイミドメチルスルホン酸エステル、
N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメチルスル
ホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドプロピ
ルスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド
イソプロピルスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスク
シンイミドベンチルスルホン酸エステル、N-ヒドロキ
シスクシンイミド-p-トルエンスルホン酸エステル、
N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタルイミドメチルスルホン
酸エステル、N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタルイミ
ドフェニルスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミ
ド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いら
れる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上
を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形
性向上効果に優れ、ジアソメタン誘導体及びグリオキシ
ム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わ
せることにより、プロファイルの微調整を行うことが可
能である。

【0162】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部
に対して好ましくは0.1~15部、より好ましくは
0.5~8部である。0.1部より少ないと感度が悪い
場合があり、15部より多いとアルカリ溶解速度が低下
することによってレジスト材料の解像性が低下する場合
があり、またモノマー成分が過剰となるために耐熱性が*

*低下する場合がある。

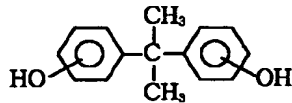
【0163】本発明のレジスト材料には、更に(D)成
分として溶解制御剤を添加することができる。溶解制御
剤としては、平均分子量が100~1,000、好まし
くは150~800で、かつ分子内にフェノール性水酸
基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水
素原子を酸不安定基により全体として平均0~100モ
ル%の割合で又は分子内にカルボキシル基を有する化合
物の該カルボキシル基の水素原子を酸不安定基により全
体として平均80~100モル%の割合で置換した化合物
を配合する。

【0164】なお、フェノール性水酸基又はカルボキシ
ル基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフ
ェノール性水酸基又はカルボキシル基全体の0モル%以
上、好ましくは30モル%以上であり、また、その上限
は100モル%、より好ましくは80モル%である。

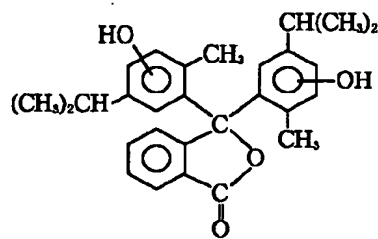
【0165】この場合、かかるフェノール性水酸基を2
つ以上有する化合物又はカルボキシル基を有する化合物
としては、下記式(i)~(xiv)で示されるものが
好ましい。

【0166】

【化66】



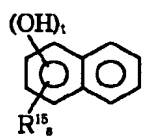
(i)



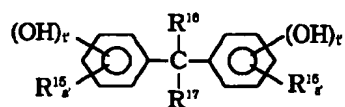
(ii)

【0167】

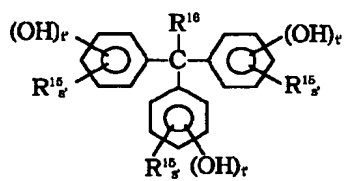
【化67】



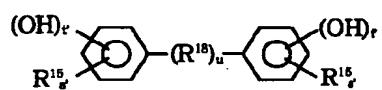
(iii)



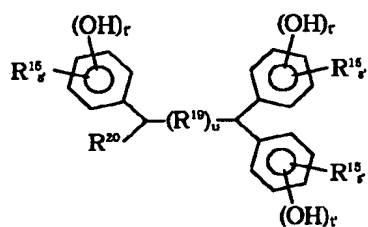
(iv)



(v)



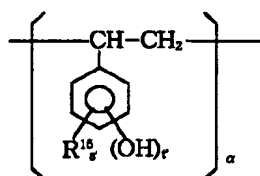
(vi)



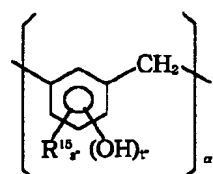
(vii)

【0168】

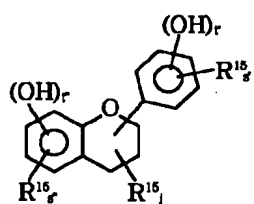
【化68】



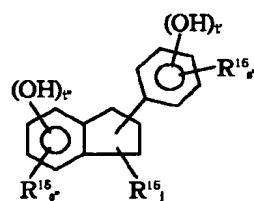
(viii)



(ix)



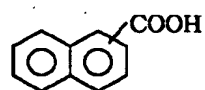
(x)



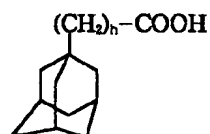
(xi)

【0169】

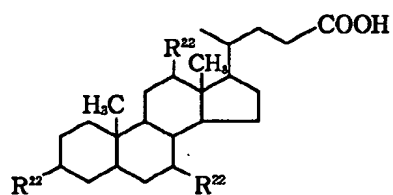
* * 【化69】



(xii)



(xiii)



(xiv)

(但し、式中 R^{15} 、 R^{16} はそれぞれ水素原子又は炭素数 50 1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル

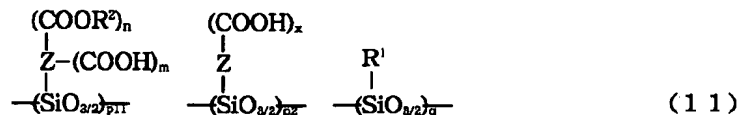
基であり、R¹⁷は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは—(R²¹)_h—COOHであり、R¹⁸は—(CH₂)_i—(i=2～10)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、R¹⁹は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、R²⁰は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、R²¹は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、R²²は水素原子又は水酸基である。また、jは0～5の整数であり、u、hは0又は1である。s、t、s'、t'、s''、t''はそれぞれs+t=8、s'+t'=5、s''+t''=4を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。αは式(viii)、(ix)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。)

【0170】上記式中R¹⁵、R¹⁶としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、R¹⁷としては、例えばR¹⁵、R¹⁶と同様なもの、あるいは—COOH、—CH₂COOH、R¹⁸としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、R¹⁹としては、例えばメチレン基、あるいはR¹⁸と同様なもの、R²⁰としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

10

20

*



(式中、R¹、R²、Z、n、m、x、p₁、qは上記と同様であるが、p₁は0≤p₁/(p₁+p₂+q)≤1の範囲の0又は正数である。)

【0177】ここで、上記溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(4)で示される基、上記一般式(5)で示される基、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキシアルキル基等が挙げられる。

【0178】上記別の溶解制御剤の配合量は、上記溶解制御剤と合計した溶解制御剤全体としてベース樹脂100部に対し0～50部、特に0～30部、好ましくは0～5部となるような範囲であることが好ましい。

*【0171】ここで、溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(4)で示される基、上記一般式(5)で示される基、炭素数4～20の3級アルキル基、各アルキル基の炭素数が1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキシアルキル基等が挙げられる。

【0172】上記溶解制御剤の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0～50部、好ましくは5～50部、より好ましくは10～30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が5部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパターンのもみれが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0173】なお、上記のような溶解制御剤はフェノール性水酸基又はカルボキシル基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

【0174】本発明のレジスト材料は、上記溶解制御剤の代わりに又はこれに加えて別の溶解制御剤として重量平均分子量が1,000未満で、かつ分子内にカルボキシル基を有する化合物の該カルボキシル基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%以上100%以下の割合で部分置換した化合物を配合することができる。

【0175】この場合、かかる酸不安定基でカルボキシル基の水素原子が部分置換された化合物としては、下記一般式(11)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が1,000未満である化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物が好ましい。

【0176】

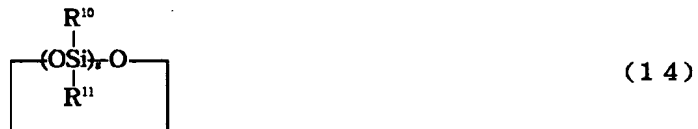
【化70】

【0179】なお、上記のような別の溶解制御剤は、カルボキシル基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

【0180】また、溶解制御剤(D)は酸素プラズマエッチング耐性を損わないために、シリコン化合物が好ましく使用できる。シリコン化合物の溶解制御剤としては、下記一般式(12)～(14)で示されるシリコン化合物のカルボキシル基又はヒドロキシル基をtert-ブチル基又はtert-ブトキシカルボニルメチル基で保護したものを使用することが好ましい。

【0181】

【化71】



(式中、 R^{10} はメチル基又はフェニル基を示し、 R^{11} はカルボキシエチル基又はp-ヒドロキシフェニルアルキル基(但し、アルキル基は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基)を示す。Xはトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基又は $-\text{SiR}^{10}\text{R}^{11}$ (R^{10} 、 R^{11} は上記と同様の意味を示す)基を示す。 γ は0~50の整数、 δ は1~50の整数、 ϵ は3~10の整数を示す。)

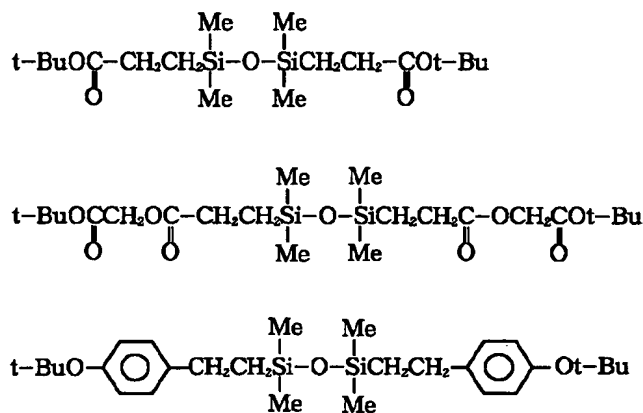
【0182】ここで、上記式(12)~(14)のシリ*

*コーン化合物のカルボキシル基又はヒドロキシル基をアルカリ可溶性基(tert-ブチル基又はtert-ブトキシカルボニルメチル基)で保護したシリコン化合物としては、それぞれ下記A~C群の化合物が例示される。なお、Meはメチル基、t-Buはtert-ブチル基を示す。

【0183】

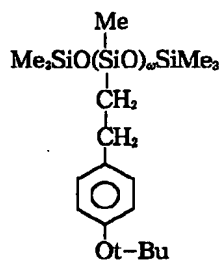
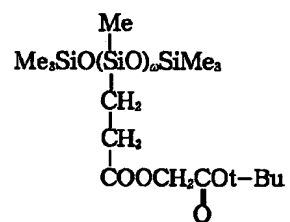
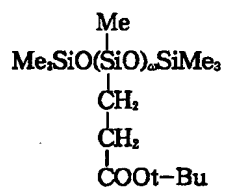
【化72】

A群



【0184】

【化73】

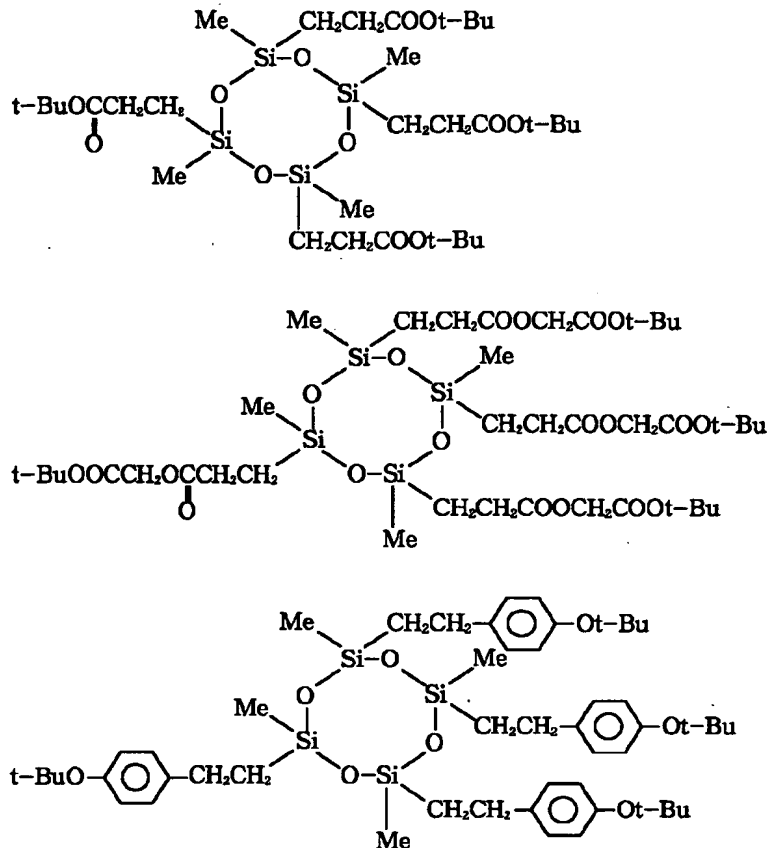
B群

(ωは1～50)

【0185】

【化74】

C群



【0186】溶解制御剤の含量は、ベース樹脂全体の40重量%以下がよく、特に10～30重量%とすることが好ましい。40重量%より多くては、レジスト膜の酸素プラズマエッチング耐性が著しく低下するため、2層レジストとして使用できなくなるおそれがある。

【0187】更に、本発明のレジスト材料には、(E)成分として塩基性化合物を配合することができる。

【0188】この(E)添加剤として配合される塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0189】このような塩基性化合物としては、第1級、第2級、第3級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、

ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0190】具体的には、第1級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第2級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシ

ルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第3級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0191】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリ

ドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0192】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,

N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。
【0193】更に、下記一般式(15)及び(16)で*



(式中、R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁷、R⁴⁸はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁹、R⁵⁰は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、R⁴⁴とR⁴⁵、R⁴⁵とR⁴⁶、R⁴⁴とR⁴⁶、R⁴⁴とR⁴⁵とR⁴⁶、R⁴⁹とR⁵⁰はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S、T、U=0のとき、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁹、R⁵⁰は水素原子を含まない。)

【0195】ここで、R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁷、R⁴⁸のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0196】また、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁹、R⁵⁰のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0197】更に、R⁴⁴とR⁴⁵、R⁴⁵とR⁴⁶、R⁴⁴とR⁴⁶、R⁴⁴とR⁴⁵とR⁴⁶、R⁴⁹とR⁵⁰が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0198】S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0199】上記(15)、(16)の化合物として具

*示される塩基性化合物を配合することもできる。
【0194】
【化75】

体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル]アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第3級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル]アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0200】上記塩基性化合物の配合量は、酸発生剤1部に対して0.001~10部、好ましくは0.01~1部である。配合量が0.001部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、10部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0201】更に、本発明のレジスト材料には、(F)成分として分子内に≡C-COOHで示される基を有する化合物を配合することができる。

【0202】この(F)成分として配合される分子内に≡C-COOHで示される基を有する化合物は、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化

合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。(F)成分の配合により、レジストのPED安定性を向上させ、窒化膜基板上でのエッジラフネスを改善することができる。

【0203】【I群】下記一般式(17)～(26)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-R^{51}-COOH$ (R^{51} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してな *

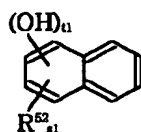
*り、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $\equiv C-COOH$ で示される基(D)とのモル比率が $C/(C+D)=0.1\sim 1.0$ である化合物。

【II群】下記一般式(27)～(31)で示される化合物。

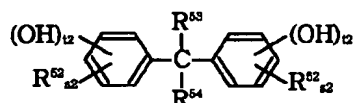
【0204】

【化76】

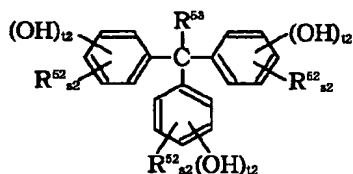
【I群】



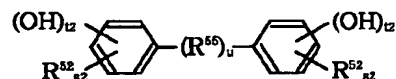
(17)



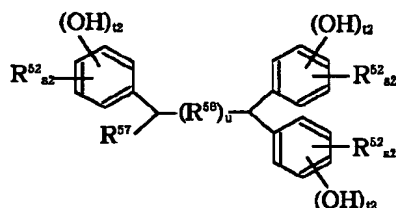
(18)



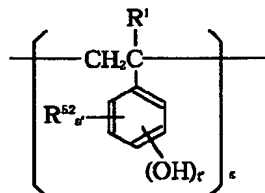
(19)



(20)



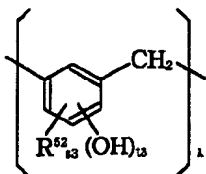
(21)



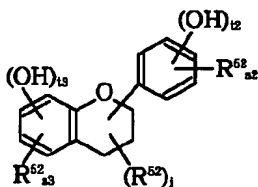
(22)

【0205】

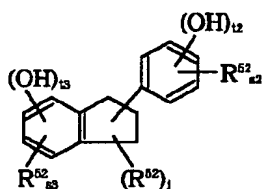
【化77】



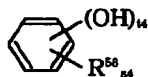
(23)



(24)



(25)



(26)

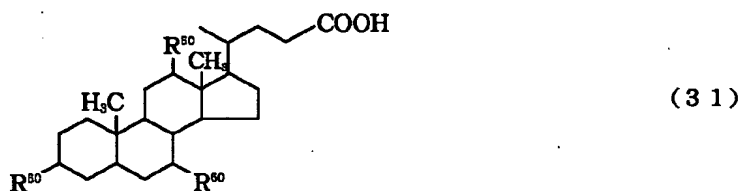
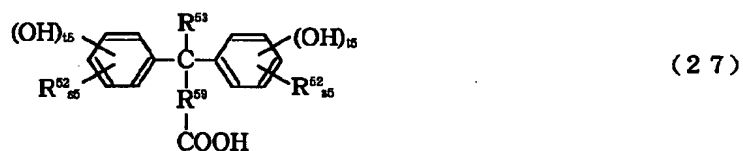
(但し、式中 R^1 は水素原子又はメチル基であり、 R^{52} 、 R^{53} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{54} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{59})_h-COOR'$ 基(R' は水素原子又は $-R^{59}-COOH$)であり、 R^{55} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim 10$)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 R^{56} は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 R^{57} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、 R^{58} は水素原子又は炭素数

1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{59}-COOH$ 基である。 R^{59} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。 j は0～5の整数であり、 u 、 h は0又は1である。 s_1 、 t_1 、 s_2 、 t_2 、 s_3 、 t_3 、 s_4 、 t_4 はそれぞれ $s_1+t_1=8$ 、 $s_2+t_2=5$ 、 $s_3+t_3=4$ 、 $s_4+t_4=6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 κ は式(23)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数、 λ は式(24)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。)

【0206】

【化78】

[I I 群]



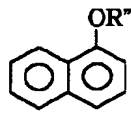
(R⁵², R⁵³, R⁵⁹は上記と同様の意味を示す。s₅、t₅は、s₅ ≥ 0、t₅ ≥ 0で、s₅ + t₅ = 5を満足する数である。また、R⁶⁰は水素原子又は水酸基、h'は0又は1である。)

【0207】上記(F)成分として、具体的には下記一

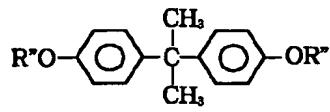
般式VIII-1~14及びIX-1~10で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0208】

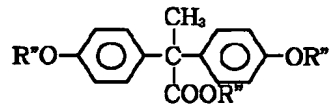
【化79】



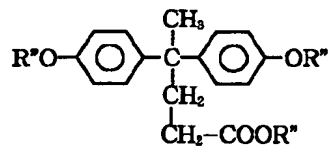
[VII-1]



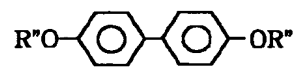
[VII-2]



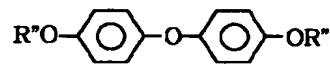
[VII-3]



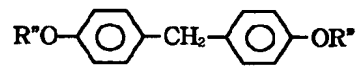
[VII-4]



[VII-5]



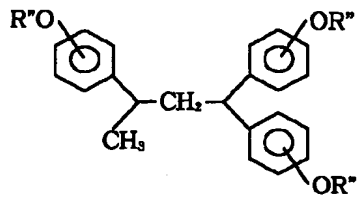
[VII-6]



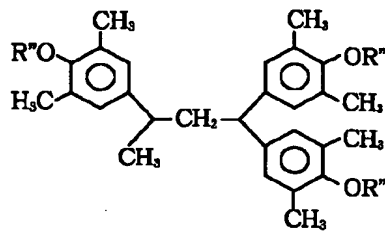
[VII-7]

[0209]

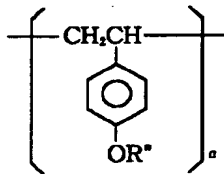
[化80]



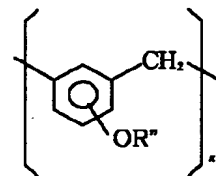
[VII-8]



[VII-9]



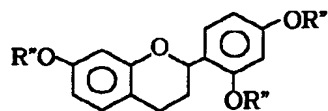
[VII-10]



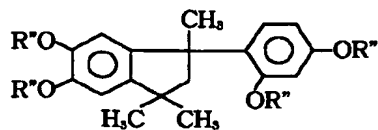
[VII-11]

【0210】

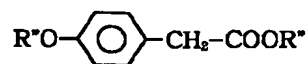
* * 【化81】



[VII-12]



[VII-13]

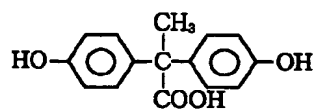


[VII-14]

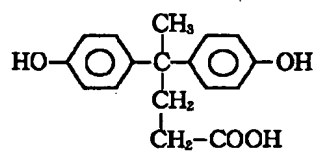
(但し、R'' は水素原子又はCH₂COOH基を示し、各化合物においてR'' の10～100モル%はCH₂COOH基である。α、κは上記と同様の意味を示す。)

【0211】

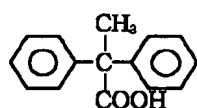
【化82】



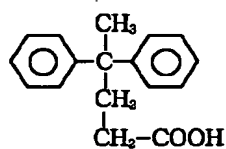
[IX-1]



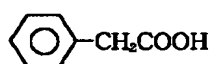
[IX-2]



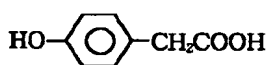
[IX-3]



[IX-4]



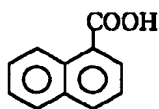
[IX-5]



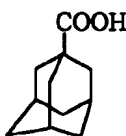
[IX-6]

【0 2 1 2】

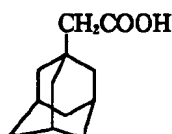
【化 8 3】



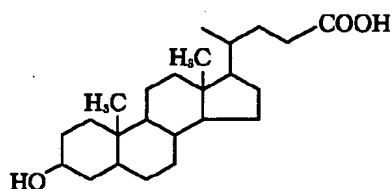
[IX-7]



[IX-8]



[IX-9]



[IX-10]

【0213】なお、上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0214】上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0～5部、好ましくは0.1～5部、より好ましくは0.1～3部、更に好ましくは0.1～2部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

30

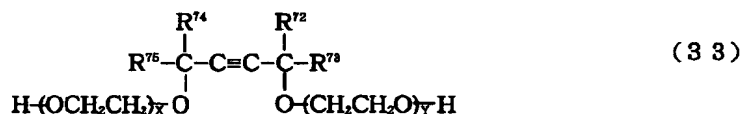
*

*【0215】更に、本発明のレジスト材料には、(G)成分としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これにより保存安定性を向上させることができる。

【0216】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(32)、(33)で示されるものを好適に使用することができる。

【0217】

【化84】



(式中、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{73} 、 R^{74} 、 R^{75} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 X 、 Y は0又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 \leq \text{X} \leq 30$ 、 $0 \leq \text{Y} \leq 30$ 、 $0 \leq \text{X} + \text{Y} \leq 40$ である。)

【0218】アセチレンアルコール誘導体として好まし

50

くは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals

Inc. 製)、サーフィノールE1004 (日信化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0219】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物100重量%中0.01~2重量%、より好ましくは0.02~1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0220】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0221】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物などが挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、
「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」(大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0222】本発明の化学増幅ポジ型レジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.5~2.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~150℃、1~10分間、好ましくは80~120℃、1~5分間プリバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、1~5分間、好ましくは80~120℃、1~3分間ポストエクスポージャーバーク(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に

目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~193nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0223】また、本発明のレジスト材料は高分子シリコン化合物をベース樹脂としたことにより、酸素プラズマエッチング耐性に優れているので2層レジスト材料としても有用である。

【0224】即ち、常法に従い、基板上に下層レジストとして厚い有機ポリマー層を形成後、本発明のレジスト溶液をその上にスピニング塗布する。上層の本発明のレジスト層は上記と同様の方法でパターン形成を行った後、エッチングを行うことにより下層レジストが選択的にエッチングされるため、上層のレジストパターンを下層に形成することができる。

【0225】なお、下層レジストには、ノボラック樹脂系ポジ型レジストを使用することができ、基板上に塗布した後、200℃で1時間ハードベークすることにより、シリコン系レジストとのインターミキシングを防ぐことができる。

【0226】

【発明の効果】本発明の高分子シリコン化合物をベース樹脂としたポジ型レジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性に優れているため、電子線や遠紫外線による微細加工に有用である。特にArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。また、酸素プラズマエッチング耐性に優れているため、下層レジスト膜の上に本発明のレジスト膜を塗布した2層レジストは、微細なパターンを高アスペクト比で形成し得るという特徴も有する。

【0227】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0228】[合成例1]ポリ(3-カルボキシシクロヘキシルシルセスキオキサン)の合成

3-トリクロロシリル-1-シクロヘキシルカルボン酸メチルエステル150.0g(0.544mol)をトルエン150gに溶解し、水300g中へ室温で攪拌しながら滴下添加した。滴下終了後、反応混合物より酸性水層を分離し、次いで水1Lで有機層を水洗し、水層が中性になってから更に2回水洗を行った。有機層をエバポレーターにより溶媒留去した。その濃縮液を200℃で2時間加熱し、重合した。重合物にテトラヒドロフラン800gを加えて溶解したものを、10%水酸化ナトリウム溶液1,000gへ滴下し、40℃で3時間加熱

し、メチルエステル基を加水分解した。塩酸で酸性にしてポリマーを晶出し、濾過、乾燥を行い、ポリ(3-カルボキシシクロヘキシルシルセスキオキサン)を収量83.4gで得た。得られたポリマーの重量平均分子量は3,000であった。

【0229】【合成例2】ポリ[(3-カルボキシシクロヘキシルシルセスキオキサン) - (シクロヘキシルシルセスキオキサン)]の合成

3-トリクロロシリル-1-シクロヘキシルカルボン酸メチルエステル75.0g(0.272mol)とシクロヘキシルトリクロロシラン59.2g(0.272mol)をトルエン150gに溶解し、水300g中へ室温で攪拌しながら滴下添加した。滴下終了後、反応混合物より酸性水層を分離し、次いで水1Lで有機層を水洗し、水層が中性になってから更に2回水洗を行った。有機層をエバポレーターにより溶媒留去した。その濃縮液を200℃で2時間加熱し、重合した。重合物にテトラ*

*ヒドロフラン800gを加えて溶解したものを、10%水酸化ナトリウム溶液1,000gへ滴下し、40℃で3時間加熱し、メチルエステル基を加水分解した。塩酸で酸性にしてポリマーを晶出し、濾過、乾燥を行い、ポリ[(3-カルボキシシクロヘキシルシルセスキオキサン) - (シクロヘキシルシルセスキオキサン)]を収量82.0gで得た。得られたポリマーの重量平均分子量は3,500であった。また、¹H-NMRの分析において、3-カルボキシシクロヘキシルシルセスキオキサン/シクロヘキシルシルセスキオキサンの組成比は50/50(モル比)であった。

【0230】【合成例3~8】合成例1、2と同様な方法で表1に示すシリコーンポリマーを得た。得られたポリマーの重量平均分子量、組成比を表1を示す。

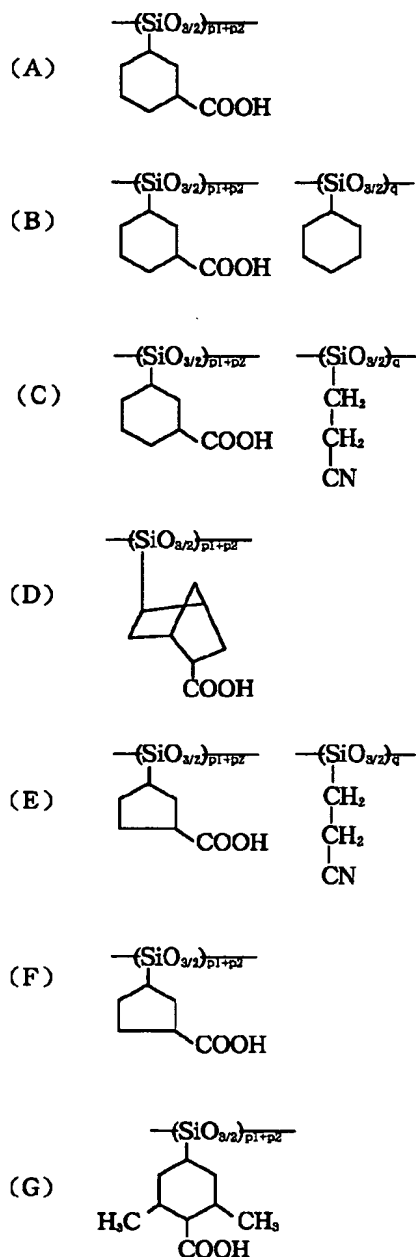
【0231】

【表1】

合成例	酸不安定基導入前のポリマー		
	ポリマー	p1 + p2/q (モル比)	Mw
1	(A)	100/0	3,000
2	(B)	70/30	4,500
3	(C)	40/60	3,500
4	(C)	60/40	3,800
5	(D)	100/0	2,500
6	(E)	50/50	4,000
7	(F)	100/0	3,100
8	(G)	100/0	2,500

【0232】

【化85】



【0233】【合成例9】合成例1で得られたポリマー50gをテトラヒドロフラン180mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加後、20℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル23.0gを添加した。1時間反応させた後、濃アンモニア水により中和し、水5Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン100mlに溶解させ、水

5Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、下記示性式(Polymer. 1)で示される構造を有し、¹H-NMRによる分析において、高分子化合物のカルボキシル基の水素原子の80%がエトキシエチル化されたことが確認された。

【0234】【合成例10~19】合成例9において、合成例1~8のいずれかのポリマーを用い、エチルビニルエーテルの代わりにPolymer. 2~11に示す酸不安定基を導入し得る化合物を用いる以外は同様な方法により下記示性式(Polymer. 2~11)で示されるシリコンポリマーを得た。

【0235】【合成例20】合成例1で得られたポリマー20gをジメチルホルムアミド200mlに溶解させ、炭酸カリウムを固体のまま添加し、攪拌しながらクロロ酢酸-tert-ブチルエステル1.0gを添加し、60℃で6時間反応させた後、反応液から固体の炭酸カリウムを濾別して水10Lを滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン100mlに溶かし、水5Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは、下記示性式(Polymer. 12)で示される構造を有し、¹H-NMRによる分析において、高分子化合物のカルボキシル基の水素原子の75%がエトキシエチル化され、tert-ブチルカルボニル化率は5%であることが確認された。

【0236】【合成例21】合成例1で得られたポリマー20gをジメチルホルムアミド200mlに溶解させ、炭酸カリウムを固体のまま添加し、攪拌しながらクロロ酢酸-tert-ブチルエステル13.0gを添加し、60℃で6時間反応させた後、反応液から固体の炭酸カリウムを濾別して水10Lを滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン100mlに溶かし、水5Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは、下記示性式(Polymer. 13)で示される構造を有し、¹H-NMRによる分析において、高分子化合物のカルボキシル基の水素原子の65%がエトキシエチル化されていることが確認された。

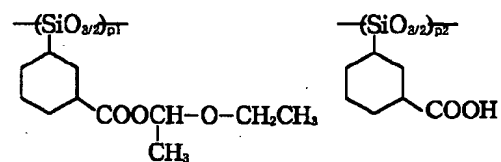
【0237】【合成例22】合成例1で得られたポリマー50gをテトラヒドロフラン180mlに溶解させ、無水トリフルオロ酢酸を添加後、5℃以下で攪拌しながらtert-ブチルアルコール18.2gを添加した。2時間反応させた後、濃アンモニア水により中和し、水5Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン100mlに溶解させ、水5Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、下記示性式(Polymer. 14)で示される構造を有し、¹H-NMRによる分析において、高分子化合物のカルボキシル基の水素原子の80%がtert-ブチル化されたことが確認された。

【0238】【合成例23】合成例5のポリマーを用い

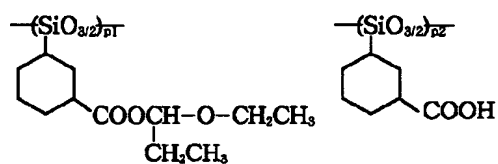
た以外、合成例 22 と同様な方法で行い、下記示性式
(Polym. 15) のシリコンポリマーを得た。

* 【0239】

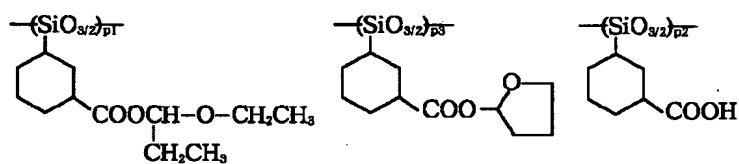
* 【化86】

Polym.1

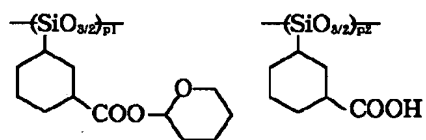
p1 : p2 = 80 : 20
Mw = 4,000

Polym.2

p1 : p2 = 75 : 25
Mw = 4,000

Polym.3

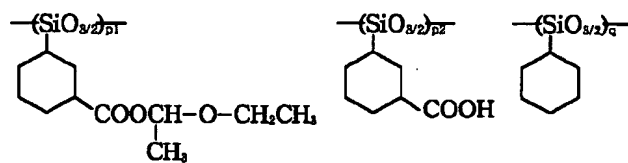
p1 : p3 : p2 = 50 : 25 : 25
Mw = 4,000

Polym.4

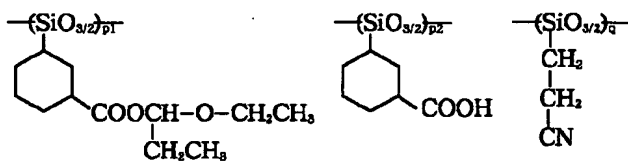
p1 : p2 = 70 : 30
Mw = 3,900

【0240】

【化87】

Polym.5

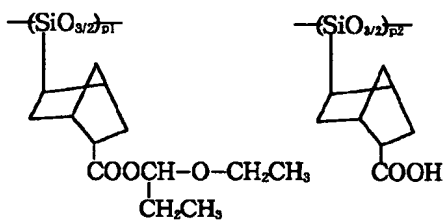
p1 : p2 : q = 40 : 30 : 30
Mw = 5,200

Polym.6

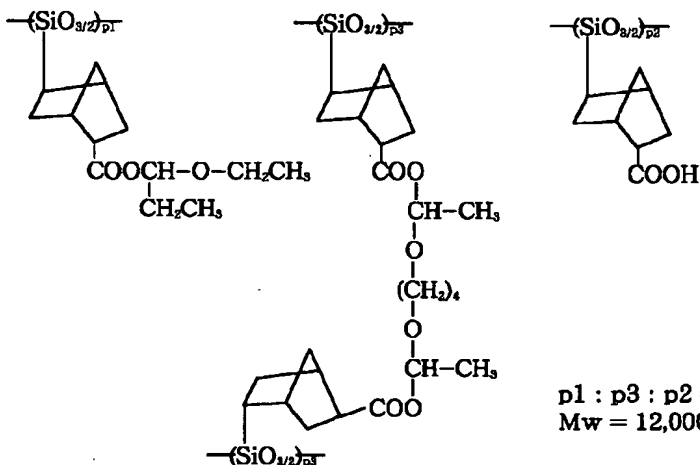
p1 : p2 : q = 35 : 5 : 60
Mw = 4,100

【 0 2 4 1 】

* * 【 化 8 8 】

Polym.7

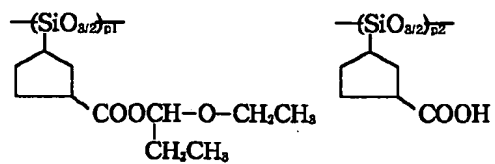
p1 : p2 = 80 : 20
Mw = 3,400

Polym.8

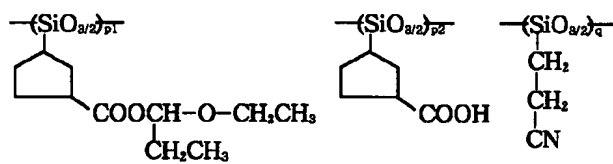
p1 : p3 : p2 = 75 : 5 : 20
Mw = 12,000

【0 2 4 2】

* * 【化 8 9】

Polym.9

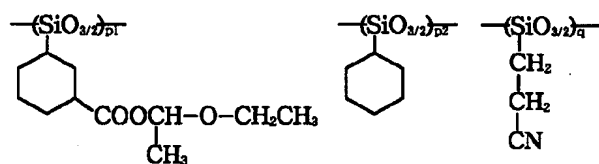
$p1 : p2 = 80 : 20$
 $M_w = 4,400$

Polym.10

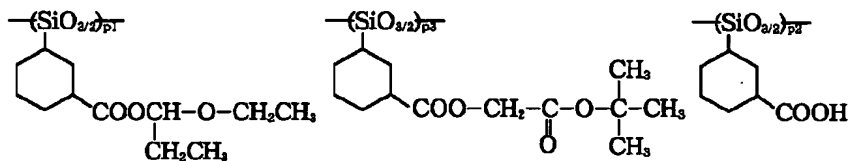
$p1 : p2 : q = 20 : 30 : 50$
 $M_w = 4,200$

【0 2 4 3】

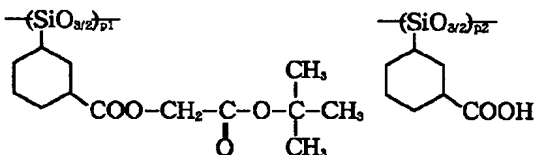
【化 9 0】

Polym.11

p1 : p2 : q = 30 : 30 : 40
Mw = 5,100

Polym.12

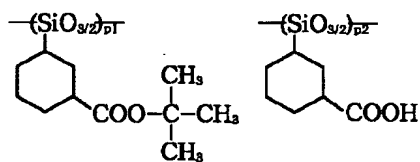
p1 : p3 : p2 = 75 : 5 : 20
Mw = 4,200

Polym.13

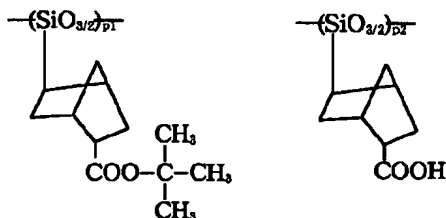
p1 : p2 = 65 : 35
Mw = 4,250

【0244】

* * 【化91】

Polym.14

p1 : p2 = 80 : 20
Mw = 5,650

Polym.15

p1 : p2 = 70 : 30
Mw = 3,000

【0245】【合成例24】ポリ(3-カルボキシシク 50 ロヘキシルシルセスキオキサン)の合成

3-トリクロロシリル-1-シクロヘキシルカルボン酸メチルエステル150.0g (0.544mol) をトルエン150gに溶解し、水300g中へ室温で攪拌しながら滴下添加した。滴下終了後、反応混合物より酸性水層を分離し、次いで水1Lで有機層を水洗し、水層が中性になってから更に2回水洗を行った。有機層をエバポレーターにより溶媒留去した。その濃縮液を200℃で2時間加熱し、重合した。重合物にテトラヒドロフラン800gを加えて溶解したものを、10%水酸化ナトリウム溶液1,000gへ滴下し、40℃で3時間加熱しメチルエステルを加水分解した。塩酸で酸性にしてポリマーを晶出し、濾過、乾燥を行い、ポリ(3-カルボキシシクロヘキシルシルセスキオキサン)を収量83.4gで得た。得られたポリマーの重量平均分子量は3,000であった。

【0246】[合成例25] ポリ[(3-カルボキシシクロヘキシルシルセスキオキサン)-(シクロヘキシルシルセスキオキサン)]の合成

3-トリクロロシリル-1-シクロヘキシルカルボン酸メチルエステル75.0g (0.272mol) とシクロヘキシルトリクロロシラン59.2g (0.272mol) をトルエン150gに溶解し、水300g中へ室温で攪拌しながら滴下添加した。滴下終了後、反応混合物より酸性水層を分離し、次いで水1Lで有機層を水洗し、水層が中性になってから更に2回水洗を行った。有機層をエバポレーターにより溶媒留去した。その濃縮液を200℃で2時間加熱し、重合した。重合物にテトラヒドロフラン800gを加えて溶解したものを、10%水酸化ナトリウム溶液1,000gへ滴下し、40℃で3時間加熱しメチルエステルを加水分解した。塩酸で酸性にしてポリマーを晶出し、濾過、乾燥を行い、ポリ[(3-カルボキシシクロヘキシルシルセスキオキサン)-(シクロヘキシルシルセスキオキサン)]を収量82.0gで得た。得られたポリマーの重量平均分子量は3,500であった。また、¹H-NMRの分析において、3-カルボキシシクロヘキシルシルセスキオキサン/シクロヘキシルシルセスキオキサンの組成比は50/50(モル比)であった。

【0247】[合成例26~31] 合成例25において、シクロヘキシルトリクロロシラン化合物を表1のように代えた以外は同様な方法でシリコンポリマーを得た。表2に組成比、重量平均分子量を示す。

【0248】[合成例32] 合成例24で得られたポリマー50gをテトラヒドロフラン180mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加後、20℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル13.7g、4-ブタンジオールジビニルエーテル2.5gを添加した。

1時間反応させた後、濃アンモニア水により中和し、水5Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン100mlに溶解させ、水5Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、下記示性式(Polymer 16)で示される構造を有し、¹H-NMRによる分析において、高分子化合物のカルボキシル基の水素原子の53%がエトキシエチル化され、カルボキシル基の水素原子の5%が架橋されることが確認された。

【0249】[合成例33~39] 合成例32において、エチルビニルエーテル及び4-ブタンジオールジビニルエーテルの代わりにPolymer 17~23に示す酸不安定基及び架橋基を導入し得る化合物を用いる以外は同様な方法により下記示性式(Polymer 17~23)で示されるシリコンポリマーを得た。

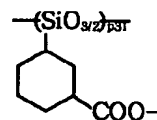
【0250】[合成例40] 合成例32で得られたポリマー20gをジメチルホルムアミド200mlに溶解させ、炭酸カリウムを固体のまま添加し、攪拌しながらクロ酢酸-tert-ブチルエステル1.0gを添加し、60℃で6時間反応させた後、反応液から固体の炭酸カリウムを濾別して水10Lを滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン100mlに溶かし、水5Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは、下記示性式(Polymer 24)で示される構造を有し、¹H-NMRによる分析において、高分子化合物のカルボキシル基の水素原子の53%がエトキシエチル化され、カルボキシル基の水素原子の5%が架橋され、tert-ブチルカルボニル化率は5%であることが確認された。

【0251】[合成例41~47] ベースポリマーを合成例25~31に代えた以外は合成例32と同様な方法により下記示性式(Polymer 25~31)で示されるシリコンポリマーを得た。

【0252】得られたポリマーの構造は下記示性式の通りであり、それぞれの置換率は表3に示す通りであった。なお、下記式において、Rは下記単位を分子間又は分子内架橋している基を示し、(R)は架橋基Rが結合している状態を示す。

【0253】

【化92】

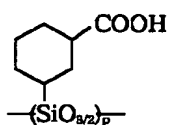


【0254】

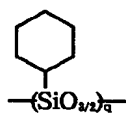
【表2】

合成例	一般式 (3a) の高分子化合物			
	p	q	$\frac{p}{q}$ (モル比)	Mw
24	(H)	—	100/0	3,000
25	(H)	(I)	50/50	5,000
26	(H)	(J)	50/50	3,200
27	(H)	(K)	25/75	3,400
28	(H)	(K)	50/50	3,300
29	(H)	(K)	25/75	3,500
30	(H)	(L)	50/50	10,000
31	(H)	(M)	50/50	3,300

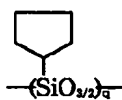
(H)



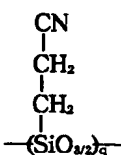
(I)



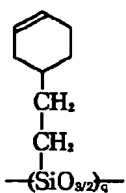
(J)



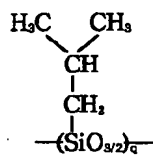
(K)



(L)



(M)



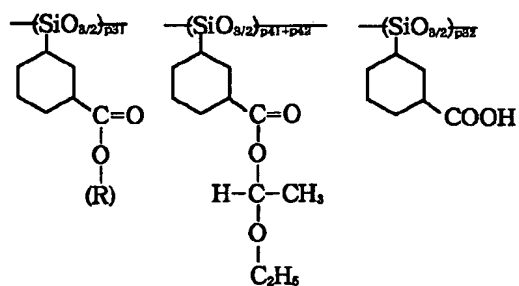
【0255】

【表3】

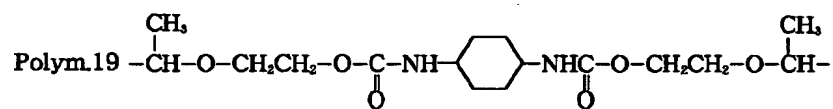
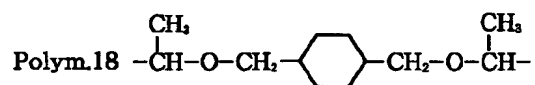
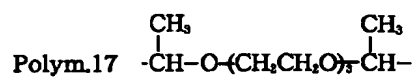
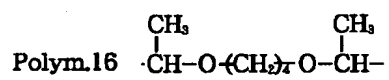
合成例	Polym.	p31	p41	p42	p32	q	Mw
32	16	5.0	53.0	0.0	42.0	0.0	12,000
33	17	7.0	53.0	0.0	40.0	0.0	15,000
34	18	5.0	53.0	0.0	42.0	0.0	9,000
35	19	4.8	60.0	0.0	35.2	0.0	8,500
36	20	4.8	60.0	0.0	35.2	0.0	7,900
37	21	4.8	60.0	0.0	35.2	0.0	9,000
38	22	5.0	63.0	0.0	32.0	0.0	8,500
39	23	2.3	70.0	0.0	27.7	0.0	6,000
40	24	2.5	65.0	5.0	27.5	0.0	7,500
41	25	1.5	25.0	0.0	13.5	60.0	7,000
42	26	2.4	15.3	0.0	32.3	50.0	6,400
43	27	3.0	40.1	0.0	31.9	25.0	7,100
44	28	2.7	32.0	0.0	15.3	50.0	6,900
45	29	2.0	28.0	0.0	20.0	50.0	9,000
46	30	2.0	28.0	0.0	20.0	50.0	20,000
47	31	2.0	28.0	0.0	20.0	50.0	7,500

【0 2 5 6】

【化 9 3】

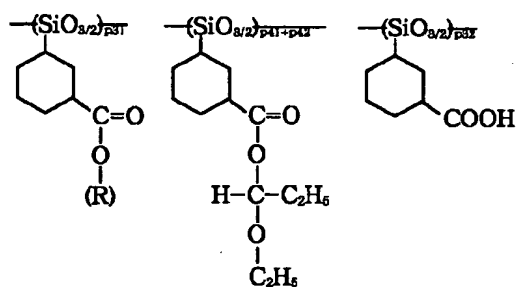
Polym.16~19

R:

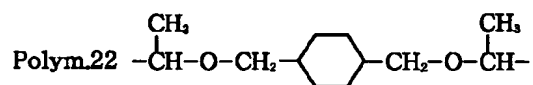
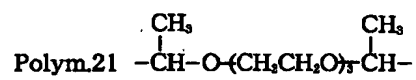
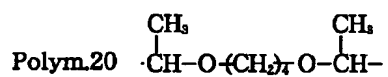


【0257】

【化94】

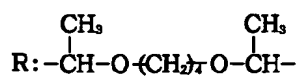
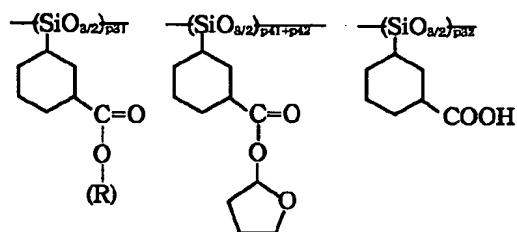
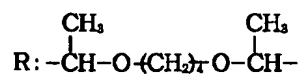
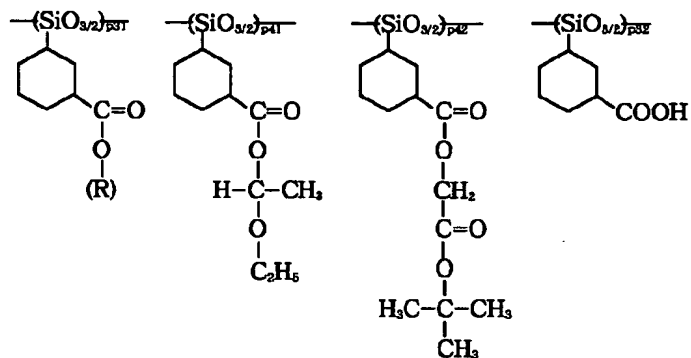
Polym.20~22

R:



【0258】

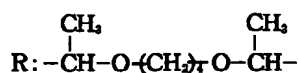
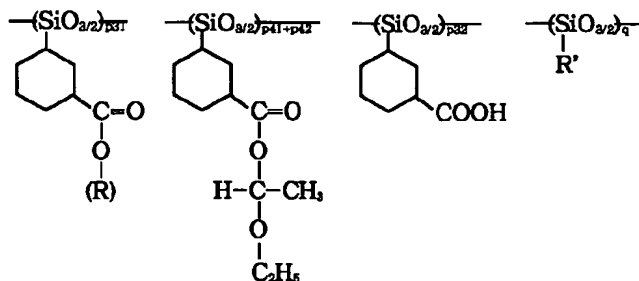
【化95】

Polym.23Polym.24

【0 2 5 9】

【化 9 6】

Polym.25~31



R':

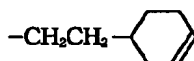
Polym.25



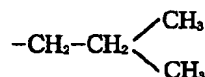
Polym.26

Polym.27~29 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

Polym.30



Polym.31



【0260】【実施例1~56】上記合成例で得られたポリマー (Polym. 1~31) をベース樹脂として使用し、下記式 (PAG. 1~7) で示される酸発生剤、下記式 (DRR. 1, 4) で示される溶解制御剤、塩基性化合物、下記式 (ACC. 1) で示される分子内に $\equiv\text{C-COOH}$ で示される基を有する化合物を表に示す組成でプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) に溶解してレジスト材料を調合し、更に各組成物を $0.2\ \mu\text{m}$ のテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液をそれぞれ調製した。

【0261】実施例1~27 (Polym. 1~15 使用)

得られたレジスト液をシリコンウエハー上へスピンコー

ティングし、 $0.3\ \mu\text{m}$ の厚さに塗布した。次いで、このシリコンウエハーをホットプレートを用いて 100°C で90秒間ベークした。これをArFエキシマレーザーステッパー (ニコン社、 $\text{NA}=0.55$) を用いて露光し、 110°C で90秒間ベークを施し、 0.12% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表4, 5に示す。

評価方法: まず、感度 (E_{th}) を求めた。次に $0.20\ \mu\text{m}$ のラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量 (E_{op}) として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レ

ジストの解像度とした。解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。また、0.18 μm ラインアンドスペースの凹凸（エッジラフネス）を測長機能付走査型電子顕微鏡（日立製作所、S7280）にて測定した。

【0262】実施例28～56（Polym. 16～31使用）

得られたレジスト液をシリコンウエハー上へスピンコーティングし、0.4 μm の厚さに塗布した。次いで、このシリコンウエハーをホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークした。これをエキシマレーザーステッパ（ニコン社、NSR-2005EX8A, NA=0.5）を用いて露光し、110℃で90秒間ベークを施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。得られたレジストパターンを次のように

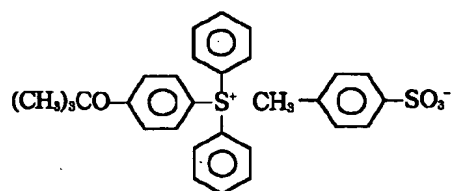
評価した。結果を表6、7に示す。

評価方法：まず、感度（Eth）を求めた。次に0.24 μm のラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量（Eop）として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。また、0.25 μm ラインアンドスペースの凹凸（エッジラフネス）を走査型電子顕微鏡（日立製作所、S7280）にて測定した。

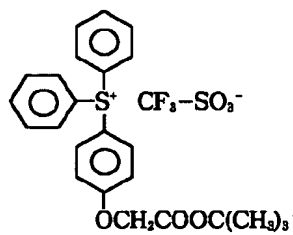
【0263】表4～7の結果より、本発明の化学増幅型レジスト材料は、高い解像力と凹凸のない（エッジラフネスの小さい）パターンとなることが確認された。

【0264】

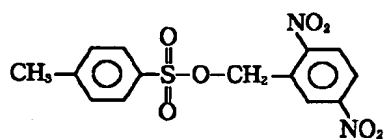
【化97】



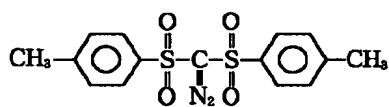
(PAG.1)



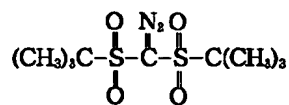
(PAG.2)



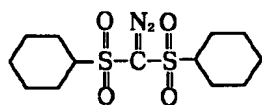
(PAG.3)



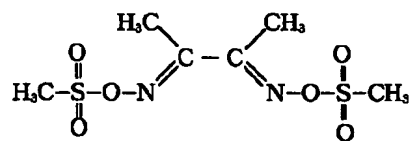
(PAG.4)



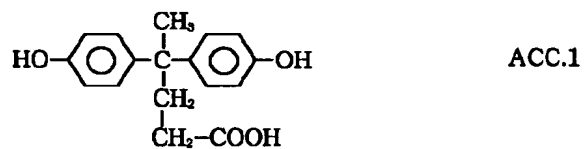
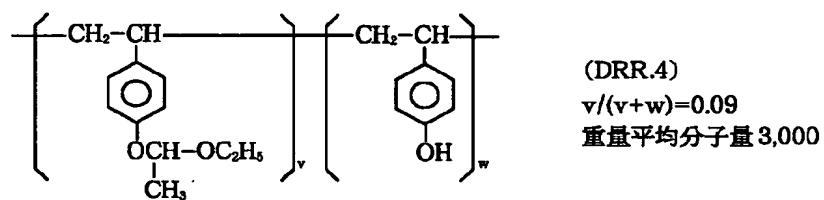
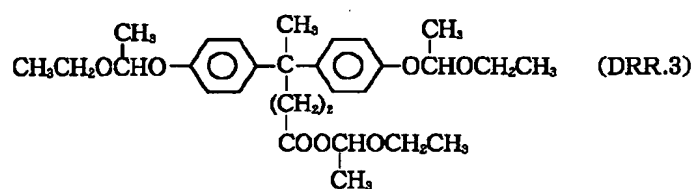
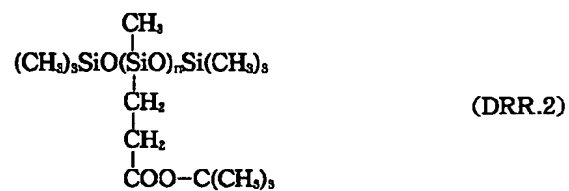
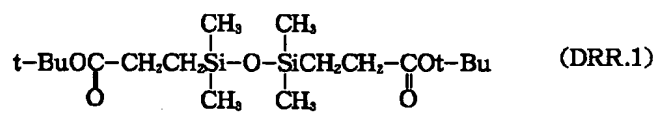
(PAG.5)



(PAG.6)



(PAG.7)



実施例	レジスト材料 (括弧内：組成比(単位：重量部))					感度 :E _{0p} (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	プロファイル	エッジ ラフネス (nm)
	ベース 樹脂	酸発生剤	溶 解 抑制剤	塩基性化合物	溶媒				
1	Polym.1 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	4.5	0.16	矩形	5
2	Polym.2 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	4.6	0.16	矩形	5
3	Polym.3 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	4.5	0.18	矩形	7
4	Polym.4 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	5.0	0.18	矩形	7
5	Polym.5 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	4.6	0.16	矩形	5
6	Polym.6 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	4.0	0.16	矩形	5
7	Polym.7 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	4.9	0.16	矩形	4
8	Polym.8 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	4.7	0.16	矩形	3
9	Polym.9 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	4.7	0.16	矩形	5
10	Polym.10 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	4.7	0.16	矩形	5
11	Polym.11 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	4.0	0.16	矩形	6
12	Polym.12 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	4.8	0.18	矩形	8
13	Polym.13 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	5.5	0.18	矩形	10
14	Polym.14 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	7.0	0.18	矩形	8
15	Polym.15 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	7.2	0.18	矩形	9

【0267】

【表5】

実施例	レジスト材料 〔括弧内：組成比（単位：重量部）〕					感度 :EOP (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	プロファイル	エッジ ス（nm）
	ベース 樹脂	酸発生剤	溶剤 抑制剤	塩基性化合物	溶媒				
16	Polym.1 (98)	PAG.2 (2)	—	—	PGMEA (600)	5.1	0.17	矩形	5
17	Polym.1 (98)	PAG.3 (2)	—	—	PGMEA (600)	12	0.17	矩形	7
18	Polym.1 (98)	PAG.4 (2)	—	—	PGMEA (600)	8.5	0.17	矩形	7
19	Polym.1 (82)	PAG.1 (2)	DRR.1 (16)	—	PGMEA (600)	4.7	0.17	矩形	7
20	Polym.1 (82)	PAG.1 (2)	DRR.2 (16)	—	PGMEA (600)	4.7	0.17	矩形	7
21	Polym.1 (98)	PAG.1 (2)	—	トリエタノール アミン (0.1)	PGMEA (600)	5.5	0.18	矩形	4
22	Polym.1 (98)	PAG.1 (2)	—	N-メチルピ ロリドン (0.05)	PGMEA (600)	1	0.18	矩形	10
23	Polym.1 (82)	PAG.1 (2)	DRR.1 (16)	キノリン (0.05)	PGMEA (600)	1.8	0.18	矩形	9
24	Polym.1 (98)	PAG.1 (2)	—	トリブチル アミン (0.1) ピペリジン エタノール (0.05)	PGMEA (600)	6.5	0.18	矩形	6
25	Polym.1 (80)	PAG.7 (2)	—	—	PGMEA (600)	4.7	0.17	矩形	7
26	Polym.1 (80)	PAG.7 (2)	DRR.3 (4)	—	PGMEA (600)	12.5	0.17	矩形	7
27*	Polym.1 (80)	PAG.7 (2)	—	トリエタノール アミン (0.1)	PGMEA (600)	5	0.17	矩形	4

*更に、ACC.1を0.2重量部添加

【0268】

【表6】

実施例	レジスト材料〔括弧内：組成比（単位：重量部）〕					感度 :E _{0p} (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	プロファイル
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	溶媒			
28	Polym.16 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	4.5	0.20	矩形
29	Polym.17 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	4.8	0.20	矩形
30	Polym.18 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	4.5	0.20	矩形
31	Polym.19 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	5.0	0.20	矩形
32	Polym.20 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	4.8	0.20	矩形
33	Polym.21 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	5.5	0.22	矩形
34	Polym.22 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	4.9	0.20	矩形
35	Polym.23 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	4.7	0.20	矩形
36	Polym.24 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	4.7	0.20	矩形
37	Polym.25 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	4.7	0.20	矩形
38	Polym.26 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	4.8	0.20	矩形
39	Polym.27 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	4.8	0.20	矩形
40	Polym.28 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	5.5	0.20	矩形
41	Polym.29 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	10.0	0.20	矩形
42	Polym.30 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	5.1	0.20	矩形
43	Polym.31 (80)	PAG.1 (2)	-	-	PGMEA (600)	5.3	0.20	矩形

実施例	レジスト材料〔括弧内：組成比（単位：重量部）〕					感度 :E _{0p} (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	プロファイル
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	溶媒			
44	Polym.18 (80)	PAG.2 (2)	-	-	PGMEA (600)	5.1	0.20	矩形
45	Polym.18 (80)	PAG.3 (2)	-	-	PGMEA (400)	7.5	0.22	矩形
46	Polym.18 (80)	PAG.4 (2)	-	-	PGMEA (600)	8.5	0.22	矩形
47	Polym.18 (80)	PAG.1 (2)	DRR.1	-	PGMEA (600)	4.7	0.20 >	矩形
48	Polym.18 (80)	PAG.1 (2)	DRR.2	-	PGMEA (400)	4.7	0.20 >	矩形
49	Polym.18 (80)	PAG.1 (2)	-	トリエタ ノールアミ ン	PGMEA (600)	60.0	0.20 >	矩形
50	Polym.18 (80)	PAG.1 (2)	-	N-メチル ピロリドン (0.05)	PGMEA (600)	6.0	0.22	矩形
51	Polym.18 (80)	PAG.1 (2)	DRR.1	キノリン (0.05)	PGMEA (600)	6.5	0.22	矩形
52	Polym.18 (80)	PAG.1 (2)	-	トリエタ ノールアミ ン (0.1) ベリリン エタノール	PGMEA (600)	11.0	0.20 >	矩形
53	Polym.18 (80)	PAG.1 (2)	-	トリブチル アミン (0.1)	PGMEA (600)	10.0	0.20	矩形
54	Polym.18 (80)	PAG.5 (2)	-	-	PGMEA (600)	4.7	0.17	矩形
55	Polym.18 (80)	PAG.6 (2)	-	-	PGMEA (600)	4.5	0.17	矩形
56	Polym.18 (80)	PAG.6 (2)	DRR.4 (4)	-	PGMEA (600)	12	0.17	矩形

【0270】〔実施例57〕シリコンウエハーに下層レジスト材料として、OFPR800（東京応化社製）を2.0μmの厚さに塗布し、200℃で5分間加熱し、硬化させた。この下層レジスト膜上に実施例1で用いた

30

レジスト材料を上述と同様な方法で約0.35μmの厚さに塗布し、プリバークした。次いでKrFエキシマレーザー露光、現像を行い、パターンを下層レジスト膜上に形成した。この時、下層レジスト膜に対して垂直なパターンを得ることができ、裾引きの発現を認めることはなかった。

【0271】その後、平行平板型スパッタエッチング装置で酸素ガスをエッチャントガスとしてエッチングを行った。下層レジスト膜のエッチング速度が150nm/minであるのに対し、本レジスト膜は15nm/min以下であった。15分間エッチングすることによって本レジスト膜に覆われていない部分の下層レジスト膜は完全に消失し、1μm以上の厚さの2層レジストパターンが形成できた。このエッチング条件を以下に示す。

40

ガス流量：50sccm, ガス圧：1.3Pa, rfパワー：50W, dcバイアス：450V

【0272】〔実施例58〕シリコンウエハーに下層レジスト材料として、OFPR800（東京応化社製）を2.0μmの厚さに塗布し、200℃で5分間加熱し、硬化させた。この下層レジスト膜上に実施例28で用い

50

たレジスト材料を上述と同様な方法で約0.35μmの厚さに塗布し、プリバークした。次いでKrFエキシマレーザー露光、現像を行い、パターンを下層レジスト膜上に形成した。この時、下層レジスト膜に対して垂直なパターンを得ることができ、裾引きの発現を認めることはなかった。

【0273】その後、平行平板型スパッタエッチング装置で酸素ガスをエッチャントガスとしてエッチングを行った。下層レジスト膜のエッチング速度が150nm/minであるのに対し、本レジスト膜は3nm/min以下であった。15分間エッチングすることによって本レジスト膜に覆われていない部分の下層レジスト膜は完全に消失し、2μm以上の厚さの2層レジストパターンが形成できた。このエッチング条件を以下に示す。

ガス流量：50sccm, ガス圧：1.3Pa, rfパワー：50W, dcバイアス：450V

【0274】次に、上記実施例1、6、19、21のレジスト組成物に、アセチレンアルコール誘導体として下記構造式のサーフィノールE1004（日信化学工業（株）製）を全体の0.05重量%となるように添加したレジスト組成物につき、パーティクル（異物）の増加に関する保存安定性を観察した。結果を下記表7に示す。この際、液中パーティクルカウンターとしてKLE-20A（リオン（株）製）を使用し、40℃保存による

加速試験での0.3 μm 以上のパーティクルサイズについてモニターした。

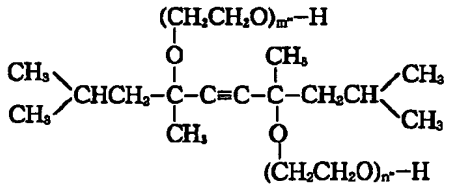
【0275】

【化99】

* 【0276】

【表8】

サーフィノールE1004



10

$$m'' + n'' = 3.5$$

*

		濾過直後 (個/ml)	無添加の場合の 4ヶ月後 (個/ml)	添加の場合の 4ヶ月後 (個/ml)
実施例	1	5	30	7
	6	6	35	6
	19	6	25	6
	21	5	21	6

フロントページの続き

(72)発明者 土谷 純司

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 名倉 茂広

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内